Храмченков Максим Георгиевич

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД

Монографии по механике. № 5

*Посвящается 200-летию
Казанского университета*

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД

Храмченков Максим Георгиевич

**Казань
Издательство КМО
2003**

Казанское математическое общество
Российская Федерация, 420008
Татарстан, Казань,
Университетская, 17, НИИММ

Kazan Mathematical Society
NIIMM, 17, University str.,
Kazan, Tatarstan,
420008, Russian Federation

e-mail: kmf@ksu.ru

УДК 532.546
ББК 22.253
Х 89

Научный редактор – доктор физ.-мат. наук, профессор А. М. Елизаров
Рецензенты: С.-Петербургское отделение Института геоэкологии РАН,
доктор физ.-мат. наук, профессор Н. Ф. Фаткуллин

Х 89 Храмченков М. Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред // Казань: Издательство Казанского математического общества, 2003. – 178 с.

ISBN 5-900975-45-2

В монографии рассмотрены задачи, связанные с формированием химического состава подземных вод, а также разработкой теоретических основ физико-химической механики глин и глинистых горных пород. Получены решения и проведен их анализ для процесса растворения кальцита, исследованы процессы деформирования, диффузии и фильтрации в водонасыщенных глинах, а также процессы, связанные с обратной трансформацией глинистых минералов.

Для научных работников, аспирантов, студентов старших курсов.

Библиогр. 66.

УДК 532.546
ББК 22.253

ISBN 5-900975-45-2

© М. Г. Храмченков, 2003
© Казанское математическое общество, 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение ………………………………………………………… 5

Раздел 1. Математические модели массообмена и макрокинетики химических реакций при фильтрации растворов ….. 18

Глава 1. Общие вопросы моделирования процессов массообмена и макрокинетики химических реакций в пористых средах …………………………………….. 18

Глава 2. Дисперсия и химические реакции в пористых средах ……………………………………………… 50

Раздел 2. Теоретические основы физико-химической механики глин и глинистых горных пород ………………… 57

Глава 1. Термодинамика и особенности набухания глин ……………………………………………………... 57

Глава 2. Механика глин и глинистых горных пород ... 81

Глава 3. Реологические свойства глин и глинистых горных пород …………………………………………… 95

Глава 4. Диффузия в глинах …………………………... 102

Глава 5. Фильтрация в глинах ………………………… 111

Раздел 3. Моделирование процессов, связанных с обратной трансформацией и диспергацией глинистых минералов ………………………………………………………………... 129

Глава 1. Влияние процессов обратной трансформации глинистых минералов на реологические свойства аргиллитов …………………………………………… 129

Глава 2. Математическое моделирование диспергации глинистых минералов в заглинизированных нефтяных пластах – коллекторах ………………………… 149

Заключение ………………………………………………… 167

Литература …………………………………………………. 170

ВВЕДЕНИЕ

Книга посвящена новому направлению механики насыщенных пористых сред, интенсивно развивающемуся в последние годы – физико-химической механике природных пористых сред. Рост интереса к этой области науки не случаен. Задачи физико-химической механики пористых сред традиционно возникали из практики. Усилившееся в последнее время внимание к проблемам экологии и охране окружающей среды привело к резкому увеличению работ по изучению и моделированию распространения загрязнений в окружающей среде и оценке последствий загрязнения среды, в том числе химически активными веществами. В этой связи, а также в связи с проблемами формирования и изменения химического состава подземных вод, всегда представлявшими интерес для гидрогеологии, возникла необходимость построения физически корректных моделей массообмена и макрокинетики химических реакций при фильтрации растворов.

Переход на позднюю стадию эксплуатации ряда отечественных нефтяных месторождений и применение разнообразных методов повышения нефтеотдачи пластов дали богатый промысловый и лабораторный материал по физико-химическим явлениям, протекающим в нефтяном пласте. Также при разработке нефтяных месторождений нередко происходили необъяснимые аварии на нагнетательных нефтяных скважинах, в результате которых разработчик нес большие убытки и которые требовали экс-

периментального и теоретического объяснения. Растущая нехватка пресной воды привела к необходимости учета водозапасов слабопроницаемых глинистых пластов, обеспечивающих дополнительный приток к действующим водозаборам. Интенсивный водозабор подземных вод повлек в некоторых случаях просадки земной поверхности за счет усадки «мягких» глинистых толщ, перекрывающих водоносные пласты, за счет перетоков из глинистого в пласта в водоносный горизонт и т. д. Кроме того, физико-химическая механика природных пористых сред может удовлетворить интересы ряда смежных фундаментальных дисциплин, – например, некоторых направлений в геологии, позволяя получить ответ на ряд еще нерешенных проблем, связанных с формированием месторождений полезных ископаемых.

Физико-химическая механика пористых сред, как и классическая механика насыщенных пористых сред, структурно мозаична, т. е. является объединением ряда дисциплин (теории фильтрационной консолидации, физико-химической гидродинамики, теории тепломассопереноса в коллоидных и пористых системах, физики и химии поверхностных явлений и ряда других), базирующихся на общем теоретическом фундаменте – теории переноса массы, импульса и энергии в конденсированных средах. Здесь необходимо подчеркнуть важную методологическую особенность разработки систем моделей и решения задач как физико-химической механики вообще, так и физико-химической механики пористых сред в частности.

При решении задач физико-химической механики возникает соблазн воспользоваться классическими моделями механики сплошных сред, дополнив их замыкающими соотношениями из смежных дисциплин – химической кинетики, например. С одной стороны, этот метод, безусловно, имеет право на существование, но, будучи применяем автоматически, может приводить к математически содержательным, но физически некорректным моделям. С другой стороны, использование замыкающих соотношений без должного анализа физических и химических особенностей всех протекающих при этом процессов и их следствий может привести исследователя в лучшем случае к удачным догадкам, по большому счету ничего не проясняющим и не пригодным в дальнейшем. В результате такого «экстенсивного» получения результатов по физико-химической механике складывается парадоксальная ситуация – существует несколько математических моделей одного и того же явления или процесса, причем все модели математически корректны и, пусть и частично, подтверждаются экспериментально. В такой ситуации без серьезного сравнения физических основ всех моделей выбор модели, реализованной математически более изящно и эффектно, может быть ошибочен. В силу этого в книге основное внимание уделено именно физическим принципам, заложенным в основу развиваемых математических моделей, т. е. выяснению их физической корректности.

В последние годы в связи с бурным ростом и доступностью вычислительной техники огромное внимание стало уделяться проведению вычислительных экспериментов, что представляется важным и несомненно перспективным направлением математического моделирования в целом. Однако достаточно часто имеет место ситуация, когда исследователи, изучая то или иное конкретное явление или процесс и не имея всех необходимых данных физических экспериментов, заменяют отсутствующие экспериментальные данные большим объемом расчетных данных. Такие работы имеют значение только в том случае, если их выводы (не все, но хотя бы основные) согласуются с данными физических экспериментов. Мы в настоящей работе будем стремиться к соответствию с основными экспериментальными работами по каждому направлению, обсуждаемому ниже. Таким образом, результаты и выводы настоящей работы подтверждаются данными не только вычислительных, но прежде всего физических экспериментов.

Обратимся теперь к трем основным направлениям, изучению которых посвящена книга – математическим моделям формирования химического состава подземных вод, физико-химической механике глинистых пород, а также изучению и моделированию явлений, сопровождающих процессы обратной трансформации глинистых минералов.

Работы по математическому моделированию химического состава подземных вод начались примерно с середины прошлого

столетия и имеют огромную библиографию. Среди отечественных ученых необходимо выделить классические работы Н. Н. Веригина [5] и В. С. Голубева [7]. Состояние дел в зарубежной науке можно представить по известным монографиям Д. Дривера, Я. Бэра и Р. Гринкорна [11, 54, 60], а также ряду прекрасных обзоров (см., например, [59]). Поскольку мы будем проводить разработку и анализ математических моделей формирования химического состава подземных вод на конкретном примере – при растворении карбонатов, отметим, что этот комплекс вопросов изложен в монографии В. Дрейбродта [57].

Детальный анализ общепринятых подходов к моделям макрокинетики химических реакций в пористых средах проведен в первом разделе настоящей работы. Здесь лишь кратко остановимся на принципиально важных моментах моделирования протекания химических реакций вообще и в подземных водах в частности.

Одним из важнейших здесь является принцип локального равновесия, впервые четко сформулированный Д. Оландером [65]. Заключается он в следующем. Считается, что все химические реакции протекают достаточно быстро по сравнению с характерными временем перемешивания для представительного элемента объема пористой среды (или химического реактора). Это означает, что точный вид источников (стоков) компонентов раствора неизвестен, однако известны стехиометрические соотношения между источниками (стоками) компонентов в каждой

реакции, а также условия химического равновесия для каждой реакции. Таким образом, мы можем придти к системе уравнений переноса без источников (общим балансовым соотношениям), дополненной в качестве замыкающих соотношений уравнениями химического равновесия. Физически это означает, что в каждой точке среды в каждый момент времени устанавливается равновесие по компонентам – участникам химических реакций, при этом очевидно, что концентрации компонентов в разных точках или в одной точке в разные моменты времени отличаются. Этот подход хорошо работает в случае гомогенных быстрых реакций, поскольку удобно следить за общими балансовыми уравнениями (реакции идут только в жидкой фазе). При распространении этого подхода на гетерогенные (межфазные) реакции приходится отдельно следить за балансами компонентов в твердой фазе, что приводит к резкому усложнению расчетов (например, к необходимости отслеживать движение границы, когда весь реагент в твердой фазе закончится,). Трудностью также является существенное отличие в скоростях гомогенных и гетерогенных реакций – последние обычно протекают гораздо медленнее первых. Выходом здесь может явиться известный принцип стационарных концентраций [37]. Считается, что в каждый момент времени раствор равновесен по гомогенным реакциям, поэтому можно решать только уравнение кинетики гетерогенной реакции, дополнив его локальными уравнениями равновесия для гомогенных реакций и уравнениями баланса электрического заряда и массы.

Дополнительной трудностью является необходимость учета скорости подвода (или отвода) реагентов (продуктов) к поверхности реакции. Эта скорость лимитируется двумя факторами – диффузией и электрическим полем, создаваемым ионами, поскольку, как правило, реакции в подземных водах протекают между электрически заряженными частицами – ионами.

В случае, когда коэффициенты диффузии всех ионов примерно одинаковы, электрическое поле ионов, тормозящее или ускоряющее обменный поток, не возникает, и можно воспользоваться подходом, впервые предложенным, по-видимому, Р. Бернером и Дж. Морзе [56], изучавшим растворение кальцита в морской воде. Они предположили, что раствор на поверхности реакции также равновесен в каждый момент времени, однако при этом необходимо учитывать еще одно условие равновесия – равновесие по гетерогенной реакции, а в объеме раствора этого условия нет. Таким образом, раствор локально равновесен по каждому компоненту в объеме и на поверхности реакции, но это разные равновесия. Между этими подсистемами идет обмен по каждому компоненту, который прекращается лишь с установлением общего равновесия. В случае, когда коэффициенты диффузии ионов существенно отличаются, в «игру» вступает и возникающий за счет «быстрого» движения одних ионов и «отставания» других так называемый диффузионный потенциал. Для двухкомпонентного раствора диффузионный потенциал приводит к диффузии ионов с некоторым постоянным эффективным коэффициентом.

В многокомпонентных системах этот коэффициент становится функцией концентраций компонентов, и приходится напрямую учитывать вклад диффузионного потенциала в общие потоки компонентов – участников реакций. Впервые эту трудность вскрыли и эффективно преодолели Р. Шлегль и Ф. Гельферих [66] для реакции ионного обмена. Однако они не исследовали ситуацию, когда концентрации компонентов гетерогенной реакции изменяются и за счет участия компонентов в гомогенных реакциях в объеме раствора. Таким образом, возникла естественная необходимость синтеза двух подходов – подхода Бернера – Морзе и Шлегля – Гельфериха. Дополнительно удалось так записать систему уравнений массообмена при одновременном протекании гомогенных и гетерогенных реакций, что отпала необходимость учета некоторых гомогенных реакций в зоне гетерогенной реакции, что существенно упростило систему уравнений, описывающих процесс в целом.

Другим объектом исследования в настоящей работе являются глинистые породы и процессы, в них протекающие. Интерес к глинам огромен, и это связано с тем, что глины являются сырьем при производстве керамики, строительных изделий, строительных сооружений и т. д. Процессы фильтрации протекают в глинистых породах иначе, чем в обычных горных породах, не содержащих глинистых минералов. Это делает как сам процесс фильтрации, так и деформации водонасыщенных глин трудными для описания классическими методами механики насыщенных

пористых сред. Однако именно процессы фильтрации в глинах и деформации глинистых пород представляют большой интерес для гидрогеологов в связи с необходимостью учета защитных (буферных) свойств глинистых водоупоров при загрязнении подземных вод и водоотдачу глинистых массивов при разработке месторождений пресных подземных вод. Данный вопрос важен и для нефтяников в связи с необходимостью разработки месторождений нефти в коллекторах с повышенным содержанием глинистых минералов или при длительной эксплуатации ряда месторождений в режиме заводнения, когда начинаются процессы трансформации первичных глинистых минералов породы в масштабах пласта.

Известные подходы к моделированию свойств глин имеют существенно феноменологический характер. Как правило, при моделировании реологии глин постулируется «закон течения» для глин (при этом остается открытым вопрос, откуда он взялся), а затем определяются из опыта параметры, входящие в этот закон. Попытки создать более сложные модели процессов в глинистых породах на базе теории фильтрационной консолидации эксплуатируют ту же самую идею – приписать пористому скелету неупругие свойства, которые необходимо определить из опыта, а достоверность такого подхода – ссылкой на получившуюся неупругость.

В гидрогеологии широко распространена так называемая схема Хантуша для процессов водоотдачи глинистых пород. В ее

основу положен постулат о применимости уравнения пьезопроводности к фильтрации и усадке глин. В последнее время появились модели более полного учета физико-химических особенностей глинистых пород и входящих в их состав глинистых минералов, однако они зачастую ориентированы на решение узкой группы вопросов (гидропроводность, или реология, или набухаемость глин и др.), а не всего комплекса основных вопросов, связанных с механикой и процессами переноса в глинах и глинистых горных породах. Другой удручающей особенностью является «методологический разнобой» моделей, проистекающий, по-видимому, из необходимости решения задач узкой группы и привлечения в силу этого упрощенных моделей структуры глинистых пород.

Сформулируем требования к математической модели механики глинистых пород и процессов переноса в них. Модель должна:

1) опираться на известные геологические данные по структуре глинистых пород;
2) включать в себя как частный случай расчет равновесных состояний суспензий глинистых минералов, входящих в состав глинистых пород;
3) базироваться на общепринятых концепциях и методах механики насыщенных пористых сред; это позволит получить более простые и уже хорошо изученные ситуации как частные случаи такой модели;

4) давать совпадение (по крайней мере качественно) с экспериментальными данными для всего круга свойств, связанных со свойствами глин и процессами в глинистых горных породах.

В соответствии с этими требованиями была разработана единая математическая модель физико-механических свойств и процессов переноса в глинистых породах. В рамках этой модели удалось, во-первых, получить хорошее согласование расчетных данных с данными экспериментов К. Норриша по набуханию суспензий глинистых минералов в растворах электролитов, имеющих фундаментальное значение.

Во-вторых, на базе объединения методов механики насыщенных пористых сред и теории поверхностных сил, базирующейся на концепции расклинивающего давления, удалось построить модель реологических свойств глинистых пород и проследить взаимосвязь физико-химических свойств глин, предсказываемых этой моделью, с известными экспериментами и теориями по реологии глин и глинистых горных пород.

В-третьих, базируясь на упомянутой модели, удалось построить модель процесса диффузии электролитов в глинах. Оказалось, что этот процесс имеет ряд характерных особенностей, которых нет при диффузии в неглинистых горных породах. Эти факты также согласуются с экспериментальными данными.

В-четвертых, разработана математическая модель фильтрационных и емкостных свойств глинистых пород и получены зависимости проницаемости и адсорбционно-буферных свойств

глинистых пород от концентрации фильтрующегося раствора. Это позволяет прогнозировать опасность образования «окон» в водоупорных глинистых породах при попадании загрязнения в один из водонасыщенных пластов и последующего его распространения в грунте.

Далее, в третьем разделе с позиций физико-химической механики исследована группа совершенно новых явлений и процессов, связанных с переходом одних глинистых минералов в другие (процесс обратной трансформации слюд). Эта группа была экспериментально изучена Г. А. Кринари совместно с автором на образцах пород и явлениях, связанных с авариями нагнетательных скважин нефтяных месторождений, а также связанными с потерей коллекторских свойств некоторыми нефтяными пластами при заводнении. Явления как прямой, так и обратной трансформации глинистых минералов известны давно. Важными здесь оказались те последствия, к которым приводит процесс обратной трансформации здесь и вышеназванные аварии на нагнетательных скважинах, и потеря пластом коллекторских свойств, и ряд других явлений). Были изучены механизмы этих явлений и разработаны математические модели, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Структурно книга состоит из трех разделов, каждый из которых, в свою очередь, состоит из нескольких глав. Поэтому в книге принят следующий порядок в нумерации формул – первая цифра означает номер раздела, вторая – номер главы в этом раз-

деле, третья – номер формулы в этой главе. Для рисунков принята сквозная нумерация.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 99–1810) и МНТЦ (грант № 1565–01).

Автор выражает благодарность А. М. Елизарову, А. В. Костерину, М. В. Эйришу, М. М. Алимову, Г. А. Кринари, А. Н. Чекалину, Н. Д. Якимову за сотрудничество и Г. И. Мухамадуллиной за помощь при подготовке рукописи.

РАЗДЕЛ 1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАССООБМЕНА И МАКРОКИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА И МАКРОКИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Задачи, связанные с химическим составом подземных вод, часто встречаются при моделировании процессов повышения нефтеотдачи месторождений нефти с помощью закачки химреагентов, а также при оценке последствий распространения жидких загрязнений в подземных водах. Кроме того, такие задачи представляют фундаментальный интерес для гидрогеологии и гидрохимии, поскольку открывают исследователю дополнительные возможности для изучения закономерностей формирования химического состава подземных вод Земли в целом.

Отличительной особенностью задач, связанных с моделированием миграции подземных флюидов и сопутствующих процессов, является, как правило, недостаток геологической и геохимической информации, а также известная сложность (взаимозависимость) протекающих процессов. В таких условиях приходится выдвигать некоторые гипотезы, заменяющие недостающую информацию либо позволяющие предложить более простой сценарий протекания процессов.

Далее, необходимо оценить степень достоверности выдвинутых гипотез. Одним из способов такой оценки является математическое моделирование процессов подземного массопереноса, в том числе процессов формирования химического состава подземных вод. В последнем случае должна быть заранее известна следующая информация: механизм протекающих в системе химических реакций; равновесные либо кинетические коэффициенты каждой реакции; теплофизические характеристики этих реакций; физические и физико-химические свойства пород и фильтрующих растворов.

Хорошо известно [5, 54, 55], что существуют два фактора, приводящие к изменению первоначального состава поступающих в подземную систему вод: перемешивание растворов разного состава в пористой среде, обусловленное сложным движением частиц флюида и примеси по поровым каналам (гидродисперсия), и химическое взаимодействие между компонентами в растворе и между раствором и породой (химический фактор). Ниже исследованы особенности математического моделирования действия последнего фактора на химический состав подземных вод независимо от первого, а затем, во второй главе первого раздела прослежено его влияние на гидродисперсию.

Поскольку в реальных условиях подземные воды характеризуются значительным разнообразием химического состава и большим числом протекающих реакций, представляется целесообразным продемонстрировать технологию построения матема-

тических моделей и анализа их применения на конкретных примерах, которые имеют как практическое, так и фундаментальное значение для гидрогеологии и гидрогеохимии.

Одним из таких случаев является моделирование формирования подземных вод гидрокарбонатно-кальциевого (гидрокарбонатно-магниево-кальциевого) состава за счет растворения карбонатов. Такой выбор обусловлен прежде всего тем, что большинство пресных подземных вод, используемых для водоснабжения, является водами именно такого состава. Кроме того, растворение карбонатов обуславливает протекание карстовых (карстово-суффозионных) процессов [57].

Математическое описание формирования химического состава подземных вод обычно проводится в рамках общепринятой конвективно-диффузионной модели подземного массопереноса [3, 54]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(nC_i) + \nabla \vec{J}_i = n\sigma_i^{(v)} + S_u\sigma_i^{(s)} \quad (i = 1,\ ...,\ N), \tag{1.1.1}$$

$$\vec{V} = -\frac{k}{\eta}(\nabla p + \rho\vec{g}); \quad \operatorname{div} \vec{V} = 0 \tag{1.12}$$

с соответствующими начальными и граничными условиями. Здесь n – пористость; C_i – концентрация i-го компонента в растворе; $\vec{J}_i = \vec{J}_i^d + \vec{J}_i^\alpha + \vec{J}_i^V$ – общий поток массы i-го компонента,

где $\vec{J}_i^d$ – диффузионный (характеризуемый коэффициентами диффузии D_{ik}), $\vec{J}_i^\alpha$ – дисперсионный (характеризуемый тензором дисперсии α_{ik}), $\vec{J}_i^V$ – конвективный (со скоростью фильтрации $\vec{V}$) потоки массы i-го компонента соответственно; источники (стоки) i-го компонента $\sigma_i^{(v)}$ и $\sigma_i^{(s)}$ в уравнениях (1.1.1) включены для учета гомогенных и гетерогенных реакций соответственно, в которых участвует i-й компонент; S_u – удельная поверхность протекания гетерогенной реакции; $\vec{V}$ – скорость фильтрации; k – коэффициент проницаемости пород; η – вязкость раствора; p – давление; $\vec{g}$ – вектор ускорения свободного падения; N – число компонентов в растворе.

В уравнение (1.1.1) входят источники (стоки) i-го компонента в гомогенных и гетерогенных реакциях, протекающих в системе «раствор – порода», как в жидкой, так и в твердой фазах. В простейшем случае формальное уравнение реакции имеет вид

$$\sum_{i=1}^{l} \nu_i^{(a)} A_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{m} \nu_i^{(b)} B_i, \qquad (1.1.3)$$

а выражение для источников (стоков) компонентов принимает вид закона действующих масс:

$$\frac{\partial \xi^{(k)}}{\partial t} = k_d \prod_{i=1}^{l} [A_i]^{\nu_i^{(a)}} - k_r \prod_{i=1}^{m} [B_i]^{\nu_i^{(b)}}, \qquad \sigma_i = \nu_i^{(k)} \frac{\partial \xi^{(k)}}{\partial t}, \qquad (1.1.4)$$

где k_d и k_r – компоненты скорости прямой и обратной реакций, причем $K = k_d/k_r$ – константа химического равновесия; квадратными скобками обозначены активности реагентов A_i и продуктов реакции B_i соответственно, $\nu_i^{(a)}$, $\nu_i^{(b)}$ – стехиометрические коэффициенты соответствующего компонента [37].

В случае, когда в системе протекает M гомогенных обратимых химических реакций и дисперсионные потоки преобладают над диффузионными, систему уравнений (1.1.1) – (1.1.2) можно упростить с помощью несложных преобразований. Если для r-й химической реакции записать уравнения массопереноса (1.1.1) для реагента и продукта реакции, поделить их на соответствующий стехиометрический коэффициент и, пренебрегая диффузией, сложить их друг с другом, можно получить уравнение типа (1.1.1) без источника в правой части (уравнение дисперсии), записанное для линейной комбинации концентраций. По физическому смыслу эта комбинация дает «обобщенное» содержание реагента как в свободном, так и в преобразованном через продукт реакции виде и является математическим отражением известного принципа эквивалентности. Для N химически активных компонентов, участвующих в реакциях, подобным образом можно получить $N - M$ уравнений дисперсии без источников. Если некоторые компоненты раствора представляют собой заряженные частицы (ионы), то одно из них может быть заменено условием электронейтральности. Существенно, что оставшиеся M уравне-

ний будут содержать в правой части источники, определяемые уравнением (1.1.4).

Поскольку модель (1.1.1) – (1.1.2) записана для макрообъемов пористой среды, подразумевается, что на масштабе представительного элементарного объема концентрации компонентов раствора выровнены, например, за счет дисперсии. Приняв масштаб пор $l \sim 10^{-1}$ см, характерный масштаб представительного объема $L \sim 10$ см, скорость фильтрации $v \sim 1$ см/с, коэффициент дисперсии $\alpha \sim lv$ [54], найдем характерное время выравнивания $T = L^2 / \alpha = 10^3$ с [14]. Следовательно, в модели (1.1.1) – (1.1.2) уравнение типа (1.1.4) можно использовать лишь в случаях, когда характерное время соответствующей реакции порядка T. Но, как правило, оно много меньше T. Это означает, что с точки зрения макромасштабного описания реакции в растворе совершаются мгновенно. По этой причине использование уравнений типа (1.1.4) в правых частях оставшихся M уравнений неудобно для вычислений, поскольку будет содержать большие числа в качестве нормированных кинетических констант. Однако нет практической необходимости искать подходящий вид этих источников (стоков), поскольку оставшиеся M уравнений могут быть заменены соответственно условиями химического равновесия вида

$$\prod_{i=1}^{l} [A_i]^{\nu_i^{(a)}} \Big/ \prod_{i=1}^{m} [B_i]^{\nu_i^{(b)}} = K_r, \qquad (1.1.5)$$

где K_r обозначает соответствующую константу химического равновесия для r-й реакции.

Таким образом, для M гомогенных химических реакций совокупность уравнений (1.1.1) – (1.1.2) можно заменить $N-M$ уравнениями дисперсии без источников в правой части для соответствующих линейных комбинаций концентраций компонентов и M условиями химического равновесия (т. н. приближение локального химического равновесия для моделирования макрокинетики химических реакций [65]).

Гораздо сложнее ситуация в случае, когда в системе протекают гетерогенные химические реакции. Как известно, в данном случае гетерогенная реакция протекает на поверхности пористого скелета, и ее кинетика будет зависеть не только от химической природы реагентов и детального механизма поверхностного взаимодействия, но и от скорости подвода (отвода) реагентов (продуктов реакции) к (от) поверхности в объем поры [23, 38]. Кроме того, за счет конвекции в пору непрерывно поступает раствор, неравновесный по отношению к гетерогенной реакции, и равновесная концентрация по каждому из компонентов в ней может не установиться до тех пор, пока не прореагирует все вещество скелета. На это может потребоваться время, гораздо большее, чем характерное время интересующего нас процесса. Следовательно, при математическом моделировании такого процесса необходимо учитывать существование целых областей, в которых равновесие по гетерогенной реакции не устанавливается доста-

точно долго, в то время как по гомогенным реакциям раствор можно считать локально равновесным. Это приближение можно назвать неполным локальным равновесием.

Поскольку в такой системе в строгом понимании отсутствует даже локальное равновесие, применение методов механики сплошных сред проблематично. В этом случае (т. е. в гидродинамическом приближении механики сплошных сред) мы переходим к концентрациям, средним по представительному объему. Но даже для ситуаций, когда выполняются условия локального равновесия, имеем следующее.

Во-первых, уравнения конвективно-диффузионного массопереноса без источников линейны относительно концентраций и допускают корректное осреднение по объему. В то же время уравнения локального равновесия гомогенных реакций, а в общем случае и уравнения массопереноса с источниками, определяемыми кинетикой реакций, нелинейны относительно концентраций. Следовательно, они допускают корректное осреднение по объему только в случае, если локальные значения концентраций компонентов в представительном объеме мало отличаются от средних по объему значений концентраций этих компонентов, т. е. если в системе есть механизм интенсивного перемешивания. В пористой среде такое перемешивание может происходить при переходе от одной поры к другой через узкую шейку или при пересечении трещин. Тем не менее, если расстояние между точками пересечения трещин сравнимо с размерами зоны смешения, а так-

же в случае, если какая-либо концентрация приближается к нулю, можно ожидать значительной ошибки в осредненном описании.

Во-вторых, в случае гетерогенных реакций помимо средних по представительному объему концентраций необходимо вводить концентрации и на межфазной поверхности, поскольку в уравнении, описывающем равновесие для гетерогенной реакции, концентрации на поверхности и в объеме соответствующих компонентов не совпадают. Поэтому мы можем ввести локально равновесные значения концентраций по объему с учетом протекающих гомогенных реакций, а также равновесных концентраций с учетом и гетерогенной реакции, т. е. поверхностно-равновесных концентраций. При этом, очевидно, они не обязаны друг с другом совпадать.

Учитывая тот факт, что многие физические параметры пласта известны лишь приближенно, имеет смысл упростить описание, введя в модель «подгоночные» параметры, такие, например, как коэффициент массоотдачи в модели Веригина простого растворения горных пород [5]. При этом мы отвлечемся от детального описания процесса в переходной области, сосредоточившись на его качественной стороне и за счет выбора «подгоночных» параметров – на его интегральных характеристиках. Идентифицировать «подгоночные» параметры можно с помощью информации, полученной либо из эксперимента (в реальных условиях), либо из более детального решения задачи для переходной области. Поскольку провести такие эксперименты в реальных условиях

трудно, а иногда и невозможно, целесообразно остановиться на моделировании процесса в переходной области.

Для того, чтобы перейти к собственно построению математической модели растворения кальцита, необходимо описать схему, в рамках которой мы будем рассматривать одновременное протекание гомогенных и гетерогенных реакций в фильтрующемся растворе. В качестве такой схемы выберем модель бипористой среды [3], причем в одной среде, в которой рассматриваем движение раствора, предполагаем локальное равновесие по всем гомогенным реакциям, а в другой среде, в которой скорость фильтрации равна нулю (застойная зона), предполагаем, что имеет место локальное равновесие как по гомогенным, так и по гетерогенным реакциям. Обмен одной среды с другой по каждому компоненту осуществляется через диффузионный поток, пропорциональный разности соответствующих концентраций, а в качестве коэффициента пропорциональности выступает «подгоночный» параметр модели Веригина.

Далее, устремив пористость застойных зон к нулю, придем к обычной схеме массопереноса в пористой среде, включающей, тем не менее, дополнительные соотношения для гетерогенных реакций. В формальной записи имеем для первой среды, пренебрегая диффузией по сравнению с дисперсией,

$$\frac{\partial(nC_i)}{\partial t} + \nabla(\vec{V}C_i) = \nabla(\alpha\nabla C_i) + j_i + n\sigma_i^{(v)}, \qquad (1.1.6)$$

$$\vec{V} = \frac{k}{\eta}(\nabla p + \rho \vec{g}), \quad \operatorname{div} \vec{V} = 0 . \tag{1.1.7}$$

Отметив параметры второй среды чертой сверху, запишем для нее

$$\frac{\partial(\overline{n}\overline{C}_i)}{\partial t} + j_i = \overline{n}\overline{\sigma}_i^{(v)} + S_u \overline{\sigma}_i^{(s)} . \tag{1.1.8}$$

В уравнениях (1.1.6) – (1.1.8) величина j_i – обменный поток i -го компонента раствора между двумя средами. Согласно сделанным выше допущениям, для j_i имеем

$$j_i = \beta_i(\overline{C}_i - C_i + \frac{z_i C_i F}{RT}\delta\varphi) , \tag{1.1.9}$$

где z_i – заряд иона i-го сорта (для электронейтральных частиц он равен нулю), F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (°К), $\delta\varphi$ – разность электрических потенциалов между двумя средами [9, 16].

Выбор уравнения для j_i в формуле (1.1.9) обусловлен тем, что движение заряженных частиц определяется законом Нернста–Эйнштейна, а не законом Фика [16, 23].

Вообще говоря, для того, чтобы определить диффузионный потенциал, необходимо решить уравнение Пуассона $\Delta\varphi = -(4\pi / \varepsilon)\rho$, где ε – диэлектрическая проницаемость среды, ρ – суммарная плотность заряда, которая для ионов раствора может быть записана в виде

$$\rho = \sum_i z_i C_i . \qquad (1.1.10)$$

В этом случае решение системы (1.1.6) – (1.1.9) становится очень сложным, и обычно используют следующее приближение. Поскольку энергия электрического взаимодействия ионов раствора намного превышает энергию их теплового взаимодействия [9], даже малое пространственное распределение зарядов ведет к возникновению электрических полей высокой интенсивности, прекращающих независимое движение ионов и останавливающих дальнейшее накопление заряда. Концентрацию ионов с взаимно некомпенсированным зарядом по сравнению с общей концентрацией ионов можно считать малой, поэтому с достаточно высокой точностью можно предположить, что

$$\sum_i z_i C_i = 0 . \qquad (1.1.11)$$

Уравнение (1.1.11) известно как условие электронейтральности и выполняется как для первой, так и для второй среды. Его можно использовать вместо уравнения Пуассона, что делает систему (1.1.6) – (1.1.9) гораздо более удобной для решения. Естественно, что при отсутствии в системе разделенных зарядов и внешнего электрического поля через систему не может идти электрический ток. Следовательно, в этом случае справедливо условие

$$I = \sum_i z_i j_i = 0 . \qquad (1.1.12)$$

Уравнение (1.1.12) есть условие отсутствия общего электрического тока, которому подчиняются диффузионные потоки ионов j_i . Очевидно, что условия (1.1.11) и (1.1.12) играют роль первых интегралов уравнения Пуассона как дифференциального уравнения второго порядка. Отметим особо, что использование условия электронейтральности и равенства нулю общего тока возможно только в случае явного использования диффузионного потенциала, поскольку они заменяют уравнение Пуассона. В противном случае мы придем к переопределенной системе уравнений и, чтобы получить решение, будем вынуждены отбросить одно лишнее уравнение, что сразу поставит вопрос о физической корректности такого подхода.

Полученная модель (1.1.6) – (1.1.12) очень удобна для описания разных уровней (стадий) протекания химических реакций в пористой среде. Так, при большом значении коэффициента обмена β_i, когда в макрообъеме пористой среды действует механизм интенсивного перемешивания, из (1.1.12) следует

$$\delta\varphi = 0,\ C_i = \overline{C_i}$$

Тогда мы сразу приходим к необходимости выражения источников $\sigma_i^{(v)}$ и $\sigma_i^{(s)}$ через средние по макрообъему концентрации компонентов C_i. В случае формирования химического состава в гидрокарбонатной системе эта ситуация проанализирована в [44]. Рассмотрим другую ситуацию, когда химические реакции в объеме и на поверхности пористого скелета протекают достаточно

быстро. Это означает, что кинетические коэффициенты в уравнениях (1.1.4) (для каждой реакции), обезразмеренные или приведенные к той же размерности, что и коэффициенты обмена β_i, значительно больше последних. Такая ситуация уже проанализирована нами ранее, когда была обоснована необходимость использования приближения неполного локального равновесия (концентрации компонентов равновесны по химическим реакциям для первой и для второй сред, но равновесие в целом в макрообъеме отсутствует, поскольку набор реакций для двух систем разный). Такая ситуация определяется как диффузионная стадия [37, 38]. Для моделирования динамики формирования химического состава в гидрокарбонатной системе эта стадия изучалась в [56] и [57]. Дело в том, что в них не учитывался вклад разности электрических потенциалов двух сред, который может быть весьма существенным. Ниже мы подробно остановимся на модели диффузионной кинетики растворения карбонатов с учетом вклада электрического поля (т. н. диффузионного потенциала) в кинетику растворения. Все остальные ситуации одновременного протекания в системе гомогенных и гетерогенных реакций относятся к смешанной стадии.

Перед тем, как перейти к расчетам по модели (1.1.6) – (1.1.12), очертим рамки применимости этой модели. Дело в том, что использование для потоков j_i соотношения (1.1.9) корректно только в случае малых отклонений объемных концентраций C_i от граничных $\overline{C_i}$ [57]. В этом случае коэффициент β_I можно считать

константой, причем $\beta_i = D_i S_{in} / V_0 \delta$, где D_i – индивидуальный коэффициент диффузии иона сорта i, S_{in} – внутренняя поверхность пористого скелета в объеме V_0, V_0 – представительный элемент объема, δ – параметр, имеющий размерность длины. Вообще говоря, значение δ определяется геометрией поры [23, 57]. Для пористой среды с простой геометрией пор, например, для щелей с ровными стенками δ совпадает с толщиной диффузионного погранслоя [23]. Таким образом, в строгом понимании модель (1.1.6) – (1.1.12) является линеаризацией более общей модели, справедливой только для малых значений $\overline{C_i} - C_i$. Другими словами, если в процессе растворения концентрация хотя бы одного из компонентов изменяется больше чем на порядок, то модель (1.1.6) – (1.1.12) с потоками, записанными в виде (1.1.9), использовать нельзя. Для карбонатной системы в этом случае оказывается, что процесс растворения протекает в кинетическом режиме, что будет продемонстрировано ниже. Тем не менее, модель (1.1.6) – (1.1.12) представляется привлекательной в силу ее линейности по потокам. Она позволяет легко использовать условия (1.1.11), (1.1.12) и, таким образом, проанализировать целый ряд практически важных гидрохимических систем. Ситуация является в каком-то смысле общей для механики сплошных сред, поскольку целые разделы этой науки (теория упругости, гидродинамика вязкой жидкости и т. д.) основаны на постулировании линейной связи соответствующих величин.

Перейдем теперь к расчетам по модели (1.1.6) – (1.1.12) для случая растворения кальцита $CaCO_3$. Вообще говоря, кальцит растворяется в чистой воде, однако очень медленно, а равновесные значения получающихся концентраций малы [6]. Гораздо более энергично кальцит растворяется в растворах кислот. В природе это, как правило, раствор слабой угольной кислоты H_2CO_3, образующийся при растворении в воде углекислого газа, содержащегося в воздухе. Различают растворение кальцита в условиях открытой и закрытой по CO_2 систем. В открытой по CO_2 системе поддерживается постоянная концентрация CO_2 и, следовательно, H_2CO_3 в растворе. В закрытой по CO_2 системе задается начальное содержание H_2CO_3, которое затем расходуется на реакцию с кальцитом и ионами раствора. Обычно считают, что растворение кальцита в подземных водах протекает в условиях закрытой по CO_2 системы. Строго говоря, это далеко не всегда верно. Дело в том, что наиболее интенсивно процесс растворения кальцита и карбонатных пород вообще протекает в зоне аэрации (до уровня грунтовых вод). В этих условиях углекислый газ может проникать из атмосферы в поры, не занятые водой, причем гораздо быстрее, чем если бы он двигался вместе с поступающей водой. Кроме того, источником углекислого газа в ряде случаев могут являться микроорганизмы в грунте, так что безоговорочно относить процесс растворения кальцита в подземных водах к условиям закрытой по CO_2 системы представляется неправильным.

Большинство опытов по растворению кальцита в карбонатных условиях проводится именно в условиях открытой по CO_2 системы в силу более легкой технической реализации таких опытов. Обычно растворение кальцита изучается в сосуде, дном которого является исследуемый образец кальцита. Над раствором поддерживается постоянное парциальное давление CO_2, а сам раствор интенсивно перемешивается. В раствор помещают различные измерительные устройства для анализа состава раствора, а скорость растворения определяется по потере массы образца кальцита. Поскольку в растворе осуществляется интенсивное перемешивание, то градиент концентраций в растворе отсутствует, и диффузионным членом в правой части (1.1.6) можно пренебречь. В этих условиях левую часть (1.1.6) можно заменить на полную производную dC_i/dt от соответствующей концентрации по времени, а это есть скорость реакции (с точностью до стехиометрического коэффициента [44]). В результате мы можем проследить за скоростью поступления в раствор только одного иона (обычно иона кальция), а по ней могут быть вычислены скорости изменения содержания других ионов раствора.

Для интервала pH от 0 до 1 (т. е. $\Delta pH \leq 1$) будем, согласно [57], использовать следующий механизм растворения: в объеме растворения протекает реакция $H_2O + CO_2 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$; на поверхности кальцита – реакция $CaCO_3 + H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + HCO_3^-$; в условиях, близких к равновесным, на поверхности кальцита – реак-

ция $CaCO_3+H_2O \rightleftarrows Ca^{2+}+HCO_3^-+OH^-$; H_2CO_3 не расходуется на собственно взаимодействие с кальцитом; реакцию гидролиза $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ будем учитывать только для близких к равновесию состояний.

Примем для концентраций компонентов следующие обозначения:

$$[Ca^{2+}]=C,\ \ [H^+]=x,\ \ [HCO_3^-]=y,\ \ [CO_3^{2-}]=r,\ \ [H_2CO_3]=m.$$

Соответствующие концентрации на межфазной поверхности будем помечать чертой сверху. Опыты, описанные в [56] и [57], проводились при 25 °C и $P=1$ атм с использованием хорошо измельченного синтетического кальцита в натуральной и модельной морской воде для различных значений парциального давления углекислого газа P_{CO_2}. В экспериментах использовались частицы кальцита размером меньше 10μ. В этом случае, согласно [62], для условий перемешивания суспензии частиц кальцита размер диффузионного погранслоя равен радиусу частиц r. Тогда выражение для удельной скорости растворения кальцита $R_C = dC/dt$ согласно (1.1.6) – (1.1.12) имеет вид

$$R_C = \frac{D_C}{r}\left(\bar{C} - C + \frac{2FC}{RT}\delta\varphi\right). \tag{1.1.13}$$

Множитель 2 в третьем слагаемом в скобках появился за счет того, что заряд иона Ca^{2+} равен +2.

Для сопоставления расчетных данных с экспериментальными мы должны выразить C, $\overline{C}$ и $\delta\varphi$ через концентрацию ионов водорода; при этом условия (1.1.12) примут вид $2j_c + j_x = j_y$, или подробно

$$D_x(\overline{x} - x + \frac{xF}{RT}\delta\varphi) + 2D_C(\overline{C} - C + \frac{2CF}{RT}\delta\varphi) =$$

$$= D_y(\overline{y} - y - \frac{yF}{RT}\delta\varphi) \qquad (1.1.14)$$

Для второй системы, ввиду ее нулевой емкости, имеем $j_C = S_u\sigma_C^{(S)}$, $j_y = S_u\sigma_y^{(S)}$, а в силу стехиометрии второй реакции $\sigma_C^{(S)} = \sigma_y^{(S)}$, тогда $j_C = j_y$, или подробно

$$D_C(\overline{C} - C + \frac{2CF}{RT}\delta\varphi) = D_y(\overline{y} - y - \frac{yF}{RT}\delta\varphi). \qquad (1.1.15)$$

В соответствии с [56] примем для индивидуальных коэффициентов диффузии D_x / D_i = 2.5, т. е. коэффициенты диффузии всех ионов, кроме иона водорода, совпадают, а коэффициент диффузии последнего в 2.5 раза больше остальных.

К уравнениям (1.1.15) необходимо добавить условие (1.1.11), записанное для объема и межфазной границы:

$$2C + x - y = 0, \quad 2\overline{C} + \overline{x} - \overline{y} = 0, \qquad (1.1.16)$$

а также условия химического равновесия по всем реакциям:

$$m = P_{CO_2}\,10^{-1,5}; \qquad (1.1.17)$$

$$P_{CO_2} = \text{const}; \qquad (1.1.18)$$

$$xy/m = 10^{-6,4}; \qquad (1.1.19)$$

$$\overline{C}\overline{y}/\overline{x} = 10^{1,86}. \qquad (1.1.20)$$

Коэффициенты активности считаем пока равными единице. Тогда система уравнений примет окончательный вид

$$\begin{aligned}
&R_C = \beta_C(\overline{C} - C + 2Cq), \quad q = \frac{F\delta\varphi}{Rt};\\
&2C + x - y = 0;\\
&xy/m_0 = 10^{6,4}, \quad m_0 \approx 10^{-1,5}P_{CO_2};\\
&\overline{y} - y - yq = \overline{C} - C + 2Cq; \qquad (1.1.21)\\
&2,5\overline{x} - 2,5x + 2,5xq + \overline{C} - C + 2Cq = 0;\\
&\overline{C}\overline{y}/\overline{x} = 10^{1,86};\\
&2\overline{C} + \overline{x} - \overline{y} = 0.
\end{aligned}$$

Обезразмерив переменные и константы системы (1.1.21) на m_0 и введя обозначения $10^{-6,4}/\, m_0 = K_1$, $10^{1,86}/\, m_0 = K_2$ (K_2 – большое число, поскольку m_0 принимает значение либо 10^{-3} (P_{CO_2} = $10^{-1,5}$ атм), либо $10^{-1,5}$ (P_{CO_2} = 1 атм)), получим следующие выражения для искомых функций:

$$y = K_1 / x, \;\; C_1 = (K_1 - x^2)/2x, \;\; \overline{x} = 2\overline{C}^2 /(K_2 - \overline{C}), \;\; \overline{y} = 2K_2\overline{C} /(K_2 - \overline{C}).$$

Подставим их далее в уравнение для потоков ионов H+ и Ca^{2+}, получим

$$10\overline{C}^2 x - 5x^2(K_2 - \overline{C}) + 5x^2 q(K_2 - \overline{C}) +$$

$$+2x\overline{C}(K_2 - \overline{C}) - (K_2 - \overline{C})(K_1 - x^2)(1 - 2q) = 0.$$

Решением последнего уравнения является

$$\overline{C} = 2,5x(1-q) + \frac{(K_1 - x^2)(1-2q)}{2x},$$

откуда для $\overline{y}$ и $\overline{x}$ получим

$$\overline{y} \approx 2C\left(1 + \frac{\overline{C}}{K_2}\right) \approx 2\overline{C}, \quad \overline{x} = \frac{2C^{-2}}{K_2\left(1 - \overline{C}/K_2\right)} \approx \frac{2\overline{C}^2}{K_2}.$$

Из четвертого уравнения системы (1.1.21) следует с учетом полученных выше соотношений $q = x^2 / 2K_1$, тогда для скорости реакции R получим

$$R_C = 2.5\beta_C m_0 x\left(1 - \frac{x^2}{2K_1}\right). \tag{1.1.22}$$

Выражение (1.1.22) может быть приближенно записано в виде

$$R_C = 2.5\mu_{\mathrm{CaCo_3}}\beta_C x_{eq} 10^{\Delta\mathrm{pH}}, \quad \Delta\mathrm{pH} = \mathrm{pH}_{eq} - \mathrm{pH}. \tag{1.1.23}$$

Здесь $\mu_{\mathrm{CaCO_3}}$ – молярный вес кальцита. Равновесное значение pH_{eq} для $P_{\mathrm{CO_2}} = 10^{-1,5}$ атм равно 7. полученная зависимость для $0{,}2 < \mathrm{pH} < 0{,}6$ достаточно хорошо согласуется с экспериментом, однако уже для $\Delta\mathrm{pH} \to 1$ разница будет более чем вдвое (рис. 1). Таким образом, учет вклада диффузионного потенциала в диффузионный поток от поверхности реакции позволяет получить удовлетворительное согласование с экспериментом лишь в малом интервале значений pH. Поскольку уравнение для R линейно по концентрациям, учтем теперь коэффициент активности γ_C, рассчитанный по теории Дебая – Хюккеля [27]. В этом случае имеем хорошее согласование расчетной и экспериментальной кривых в области значений $\Delta\mathrm{pH} \approx 1$ (рис. 1). Необходимо отметить, что для значений $\Delta\mathrm{pH} > 1$ кривая R_C достаточно круто уходит вверх.

Анализ кривых, описывающих скорость растворения кальцита R_C по чисто диффузионным моделям [56, 57] (рис. 1), может создать впечатление о полном несоответствии расчетных и экспериментальных данных в этом случае. Однако это не так. Построим теперь чисто диффузионную модель растворения кальцита без учета вклада $\delta\varphi$ и при условии $D_x = D_i$. Рассмотрим «классический» набор реакций для растворения кальцита [6]:

$$\mathrm{H_2CO_3} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{HCO_3^-}$$

$$\mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{HCO_3^{2-}} \qquad (1.1.24)$$

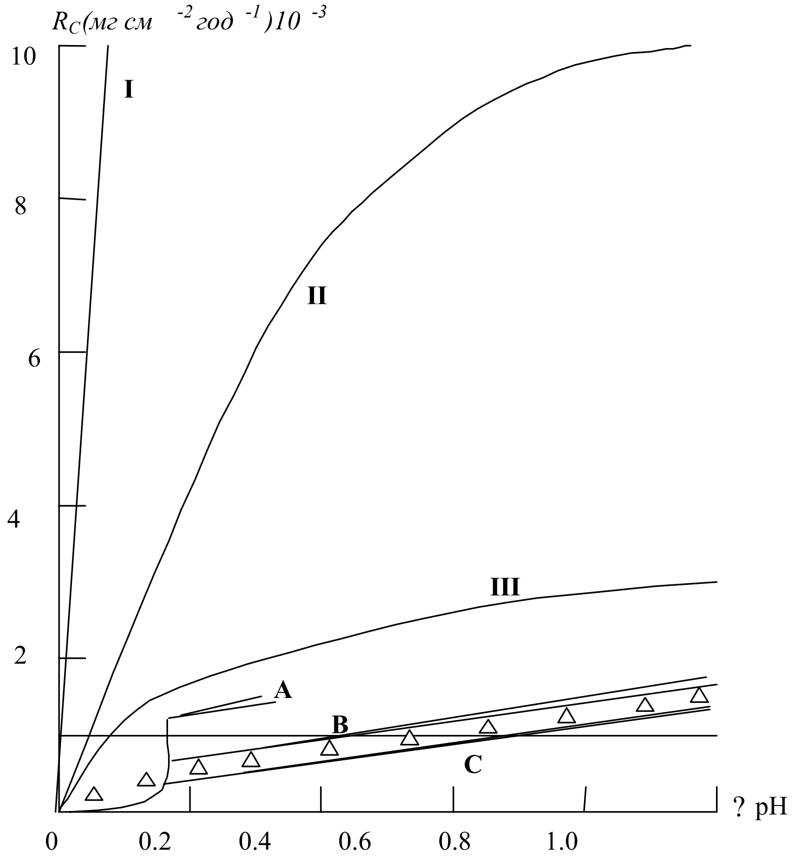


Рис. 1. Скорость растворения как функция ΔpH: 1) экспериментальные кривые (A: Log P_{CO_2} = 0.0, B: Log P_{CO_2} = –1.5, C: Log P_{CO_2} = –2.5); 2) вычисленные согласно диффузионной модели без учета поля (I, II, III); 3) вычисленные согласно модели (1.1.6) – (1.1.12) (пунктирные линии); 4) вычисленные согласно модели (1.1.24) – (1.1.32) (треугольники)

$$(\mathrm{CaCO_3})_\mathrm{S} \rightleftarrows \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{CO_3^{2-}}$$

Концентрацию ионов CO_3^{2-} обозначим через r. Запишем подсистему для концентрации ионов Ca^{2+} в растворе

$$n\frac{dC}{dt} = j_C, \quad \bar{n}\frac{d\bar{C}}{dt} + j_C = S_u\sigma_C^{(S)}.$$

Поскольку $n \to 1$ и $\bar{n} \to 0$, то

$$\frac{dC}{dt} = j_C, \quad j_C = S_u\sigma_C^{(S)}. \qquad (1.1.25)$$

Так же запишем для ионов CO_3^{2-}. Заменив индексы в (1.1.25) и подставив $n \to 1$ и $\bar{n} \to 0$, получим $dr/dt = j_r + \sigma_r^{(v)}, \quad j_r = S_u\sigma_r^{(s)}$.

Запишем исходную подсистему для ионов H^+:

$$n\frac{dx}{dt} = j_x + n\sigma_x^{(v)}, \quad \bar{n}\frac{d\bar{x}}{dt} - j_x = \bar{n}\sigma_x^{(v)}$$

По аналогии получим

$$\frac{dx}{dt} = j_x + \sigma_x^{(v)}, \quad j_x = 0. \qquad (1.1.27)$$

Поскольку ион HCO_3^- и молекулы угольной кислоты так же, как и ион H^+ в избранном нами механизме реакции растворения кальцита, не принимают участия в гетерогенной реакции, запишем для HCO_3^- и H_2CO_3 соответственно:

$$\frac{dy}{dt} = j_y + \sigma_y^{(v)}, \quad j_y = 0;$$
$$\frac{dm}{dt} = j_m + \sigma_m^{(v)}, \quad j_m = 0. \tag{1.1.28}$$

Поскольку в силу стехиометрии $\sigma_C^{(S)} = \sigma_r^{(S)}$, то

$$\frac{d}{dt}(x + y + r + m - C) = 0\,,$$

и вместо последнего условия запишем известное условие постоянства карбонатной емкости раствора [6]

$$x + y + r + m = C + \text{const}\,, \tag{1.1.29}$$

которое в случае открытой системы заменим на более простое условие

$$m = m_0 = \text{const}\,. \tag{1.1.30}$$

Считая, что реакции $\sigma_x^{(v)}, \sigma_y^{(v)}, \sigma_m^{(v)}$ протекают гораздо быстрее гетерогенной реакции $\sigma_C^{(S)} = \sigma_r^{(S)}$, и заменив соответствующие уравнения для гомогенных реакций условиями химического равновесия, дополнительно к (1.1.30) получим систему уравнений

$$R_C = \frac{dC}{dt} = j_C, \quad j_C = \beta(\overline{C} - C);$$
$$j_C = j_r, \quad j_r = \beta(\overline{r} - r);$$
$$xym^{-1} = K_1, \quad K_1 = 10^{-6,4};$$

$$xry^{-1} = K_2, \quad K_2 = 10^{-10,3}; \qquad (1.1.31)$$

$$\bar{C}\bar{r} = K_3, \quad K_3 = 10^{-8,5};$$

$$2C + x = 2r + y.$$

Подставив в (1.1.31) вместо x его выражение через ΔpH $x = x_{eq}10^{\Delta pH}$, где x_{eq} – равновесное для данного значения P_{CO_2} значение концентраций ионов водорода, получим для скорости растворения R :

$$R_u = \frac{\beta K_1 m_0}{4x_{eq}}\left[\sqrt{\frac{16K_3 x_{eq}^2}{K_1^2 m_0^2} + 10^{-2\Delta pH}} - 10^{-\Delta pH}\right]. \qquad (1.1.32)$$

Рассчитанные согласно (1.1.32) значения R_C приведены на рис. 1 (треугольники). Как видим, они достаточно хорошо согласуются с экспериментальными кривыми. Более того, они хорошо согласуются и с экспериментом в интервале 1 < ΔpH < 2, если предположить, что в этом интервале экспериментальные кривые ведут себя согласно [56, 57] (точных экспериментальных данных по этому интервалу авторы [56, 57] не приводят, соединив прямой крайние точки интервалов ΔpH ≤ 1 и ΔpH ≥ 2).

Обратимся теперь к области ΔpH → 0 (состояния, близкие к равновесию). Тогда согласно [57] мы должны рассмотреть следующую гетерогенную реакцию:

$$CaCO_3 + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$$

и, кроме того, вместе с реакцией разложения угольной кислоты необходимо учитывать реакцию гидролиза

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Тогда в модели (1.1.13) – (1.1.20) вместо (1.1.20) используем условия

$$\bar{C} \; \bar{y} \; \bar{p} = 10^{-12}, \; x\,p = 10^{-14}. \qquad (1.1.33)$$

где p есть концентрация ионов OH^-. В итоге придем к следующей зависимости R_C от ΔpH [45]:

$$R_C = 2{,}5\mu_{CaCO_3}\frac{D_C}{r}x_{eq}(10^{\Delta pH} - 1). \qquad (1.1.34)$$

Здесь, как и прежде, μ_{CaCO_3} есть молярный вес кальцита. Из рис. 1 видно, что вблизи равновесия поведение кривой $R(\Delta pH)$ хорошо согласуется с (1.1.34).

Обратимся теперь к ситуации, когда карбонатная система находится вдали от равновесия, т. е. когда $\Delta pH > 1$. В этом случае наряду с реакциями (1.1.24) необходимо учитывать еще две реакции [57]:

$$\begin{aligned} &(CaCO_3)_S + H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + HCO_3^- \\ &(CaCO_3)_S + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^- \end{aligned} \qquad (1.1.35)$$

Расчеты, проведенные для набора реакций (1.1.24), (1.1.35) по диффузионной модели, дают для скорости реакции такую оценку:

$$R_C / R_0 = 1 - A \cdot 10^{-\Delta pH}; \quad R_0 \quad A = \text{const}. \qquad (1.1.36)$$

Из рис. 2 видно, что это выражение плохо согласуется с экспериментальной кривой, причем для данного механизма растворения это недостаток всех типов диффузионных моделей, как с учетом диффузионного потенциала, так и без него, в области ΔpH > 1.

Обозначения на рис. 2 соответствуют следующим парциальным давлениям CO_2:

● Log $P_{CO_2} = 0.0$,

■ Log $P_{CO_2} = -1.5$,

▲ Log $P_{CO_2} = -2.0$,

○ Log $P_{CO_2} = -2.5$,

□ Log $P_{CO_2} = -2.6$.

Реализуем для реакций (1.1.24), (1.1.35) кинетическую модель в приближении стационарных концентраций [37], рассмотрев гомогенные реакции равновесными в каждый момент времени по своим концентрациям (таким образом, они будут давать необходимые уравнения связи), а для гетерогенной реакции используем уравнение кинетики растворения кальцита Пламмера – Уигли [57]:

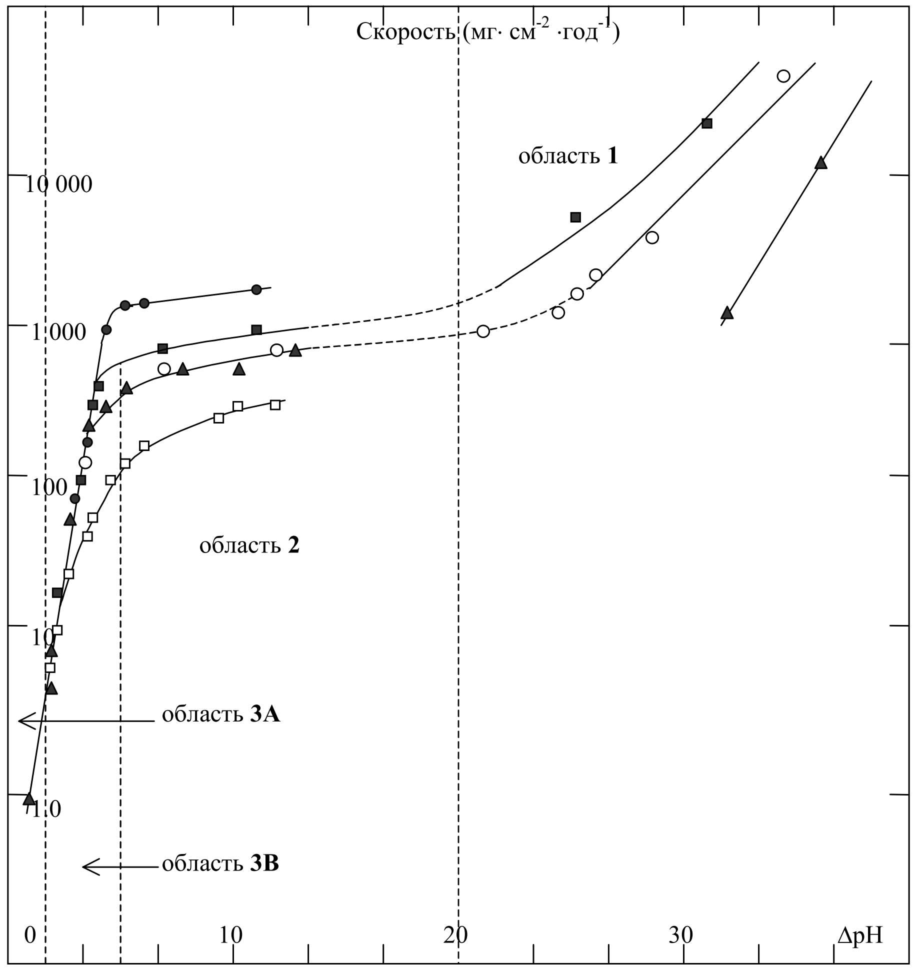


Рис. 2. Скорость растворения кальцита по данным Berner, Morse (1974)

$$\frac{1}{S_u}\frac{dC}{dt}=(k_1x+k_3)\left[1-\left(\frac{a_2}{a_3}\right)\frac{Cy}{x}\right]+k_2m\left[1-\left(\frac{a_2}{a_3a_1}\right)\frac{Cy^2}{m}\right],\quad C\big|_{t=0}=C_0, \tag{1.1.37}$$

где k_1, k_2, k_3 – кинетические коэффициенты прямых реакций (1.1.35) и (1.1.24) соответственно, а K_1, K_2, K_3 – их константы равновесия [10]. Следует отметить, что в уравнении (1.1.37) часть, соответствующая обратным реакциям (1.1.35) и (1.1.24), записана в виде, отличном от [57], но достаточно традиционном для химической кинетики, с использованием для кинетических коэффициентов обратных реакций кинетических коэффициентов прямых реакций и констант равновесия.

По указанной модели были проведены численные расчеты. На рис. 3 представлены зависимости комплекса $S_u^{-1}dC/dt$ от концентрации C при различных P_{CO_2} и проведено сравнение с известными экспериментальными данными Erga, Teriesen [57]. Как можно видеть, имеется хорошее согласование. Таким образом, модель (1.1.35) – (1.1.37) хорошо описывает процесс растворения кальцита вдали от равновесия, т. е. для ΔpH ≥ 2.

Представление о зависимости характерного времени t^* установления равновесия от P_{CO_2} можно получить из расчета зависимости комплекса S_ut^* от P_{CO_2}, приведенного на рис. 4 (кривая 1). Заменив в уравнении для скорости растворения переменную t на z/v, где v – скорость фильтрации, получим представление

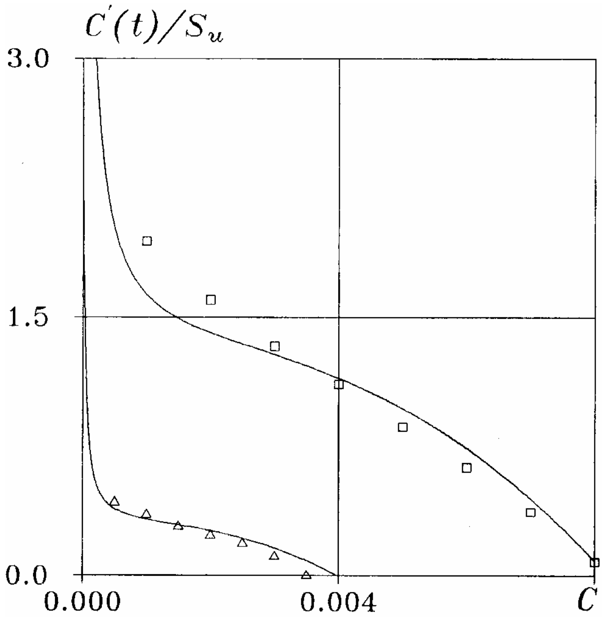


Рис. 3. Сравнение полученных с помощью кинетической модели (сплошные кривые) зависимостей комплекса $S_u^{-1}dC/dt$ (кмоль/см$^{-2}$с$^{-1}$) от концентрации C (моль см$^{-3}$) при разных P_{CO_2} с результатами экспериментов. – P_{CO_2} = 0.952 атм; P_{CO_2} = 0.135 атм

о скорости растворения кальцита при фильтрации раствора H_2CO_3. Переменную z можно интерпретировать как расстояние до зоны полного равновесия (переменную зоны смешения). Представление о зависимости комплекса z^*/v от P_{CO_2} дает кривая 2 на рис. 4.

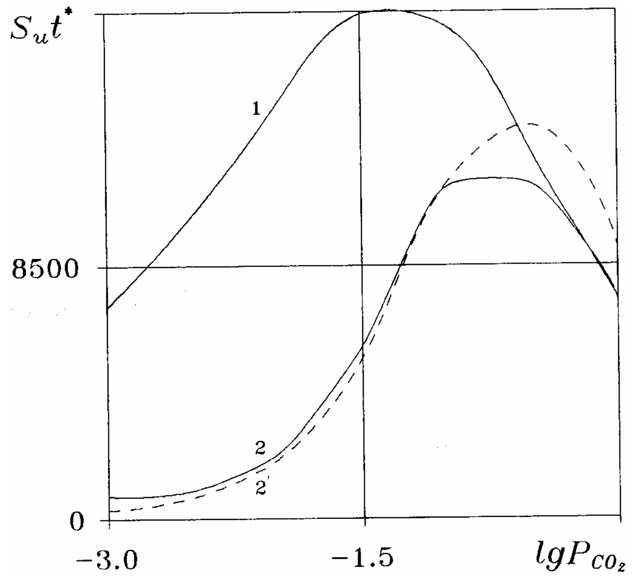


Рис. 4. График зависимости от P_{CO_2} (атм) комплекса (с/см) для открытой системы (кривая 1) и комплекса (с/см) для закрытой системы (кривая 2), полученные по кинетической модели в случае пресной воды. Штриховой линией изображена аналогичная зависимость для закрытой системы в случае морской воды

Таким образом, можно сделать общий вывод: диффузионная модель растворения согласуется с экспериментом только вблизи равновесия, как это сразу подчеркивалось при ее выводе. В ситуациях, далеких от равновесия, предпочтительнее использовать кинетическую модель.

Тем не менее стоит особо подчеркнуть, что хорошее согласование кинетической модели с экспериментом было получено в условиях идеального перемешивания. Для реальных пористых сред такие условия существуют далеко не всегда. Более того, в следующей главе будет показано, что существует определенная корреляция дисперсии и скорости химических реакций. Поэтому в каждом конкретном случае вопрос о выборе подходящей модели должен решаться отдельно и обязательно в стыковке с имеющимися экспериментальными данными по скорости растворения.

ГЛАВА 2. ДИСПРЕРСИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Цель этой главы – исследовать дополнительные факторы, влияющие на параметры подземного массопереноса, а именно, на гидродисперсию. Явление дисперсии примеси фильтрационным потоком аналогично турбулентной диффузии. Физическая сущность перемешивания в обоих случаях одна и та же – корреляция флуктуаций концентрации и скорости несущего потока. В случае фильтрации последние обусловлены сложной геометрией порового пространства.

Существуют два подхода к математическому описанию дисперсии. Один из них основан на осреднении уравнения конвективной диффузии [30], другой использует методы физической стохастики [4, 24, 50]. При использовании простых (идеальных)

моделей пористой среды оба подхода позволяют вычислить матрицу коэффициентов дисперсии [50]. «Мостиком» между ними является тот известный факт, что концентрация примеси и плотность вероятности для числа частиц удовлетворяют одному и тому же уравнению [58].

Химические реакции вызывают свои локальные флуктуации поля концентраций и тем самым могут влиять на дисперсию. Подход [4, 24, 50] позволяет эффективно учесть это влияние.

В качестве модели пористой среды принимается цепочка ячеек идеального перемешивания. Основным является уравнение для вероятности пребывания частицы примеси в ячейке. Предполагается, что события в разных ячейках статистически независимы. Эффект дисперсии определяется результатом прохождения частицей достаточно большого числа ячеек.

В рамках описанного подхода ниже рассмотрены необратимая и обратимая химические реакции первого порядка. Получена зависимость коэффициента дисперсии от константы скорости реакции.

1. **Необратимая реакция первого порядка**. Рассмотрим необратимую реакцию первого порядка A→B, скорость ξ которой описывается уравнением

$$\xi = -kC, \tag{1.2.1}$$

где C – концентрация реагента (вещества A), k – константа скорости реакции. Понятно, что уравнение (1.2.1) для процесса в ячей-

ке определяет дополнительную вероятность для частицы исчезнуть из ячейки за счет химической реакции. Поэтому основное кинетическое уравнение [4] для плотности распределения времени пребывания частиц в ячейке f примет вид

$$V\frac{df}{dt} = -qf - kf. \tag{1.2.2}$$

Здесь V – объем ячейки; q – объемный поток, проходящий через ячейку.

Решение уравнения (1.2.2) с учетом условия нормировки легко находится и имеет вид $f(t) = (q+k)\exp[-(q+k)t/V]/V$. С помощью процедуры, изложенной в [24, 50], можно найти среднее время пребывания частицы в ячейке $\bar{t} = V/(q+k)$ и среднее квадратичное отклонение $\sigma^2 = V^2/(q+k)^2$.

Уравнение конвективной диффузии в этом случае примет вид [55]

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U\frac{\partial C}{\partial x} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \xi,$$

здесь D – коэффициент гидродисперсии, $U=ql/V$ – средняя скорость течения в ячейках, l – протяженность ячейки. Его решение для случая мгновенного точечного источника в начале координат известно [14]:

$$C(x,t) = \frac{M_0 l e^{-kt}}{V\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{(x-Ut)^2}{4Dt}\right]. \tag{1.2.3}$$

Здесь M_0 – начальное количество частиц, введенных в первую ячейку. Физический смысл соотношения (1.2.3) следующий: в каждый момент времени примесь распределена по нормальному закону, а множитель e^{-kt} описывает убыль общего числа частиц за счет реакции.

Возвращаясь к модели ячеек идеального перемешивания и использовав центральную предельную теорему теории вероятностей, придем к выводу, что в случае химической реакции первого порядка концентрация частиц, выходящих из n-й ячейки, изменяется со временем по закону

$$C(n,T) = \frac{M_0 e^{-kt}}{q\sqrt{2\pi n\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(T-\overline{T})^2}{2n\sigma^2}\right]. \qquad (1.2.4)$$

Сравнив (1.2.3) и (1.2.4), аналогично случаю пассивной примеси [24, 50] получим для D

$$D = \frac{Ul}{2}\frac{1}{\left(1+k/q\right)^2} = \frac{D_0}{\left(1+k/q\right)^2}, \quad D_0 = \frac{Ul}{2}. \qquad (1.2.5)$$

Соотношение (1.2.5) показывает, что протекание химической реакции в фильтрующемся растворе приводит к уменьшению коэффициента гидродисперсии.

2. **Обратимая бимолекулярная химическая реакция**. Рассмотрим более сложный случай, когда в растворе протекает бимолекулярная обратимая химическая реакция А $\rightleftarrows$ В. Примем для концентрации вещества А обозначение a, для вещества В – b,

а плотности распределений будем отмечать соответствующим индексом.

Скорость реакции ζ описывается уравнением $\zeta = -k_1 a + k_2 b$, где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно. Плотности соответствующих распределений в ячейке при тех же предположениях находятся из системы уравнений

$$V\frac{df_a}{dt} = -qf_a - k_1 f_a + k_2 f_b,$$

$$V\frac{df_b}{dt} = -qf_b + k_1 f_a - k_2 f_b.$$

Заметим, что суммарная плотность $f = f_a + f_b$ распределения времени пребывания в ячейке частиц обоих сортов подчиняется уравнению для химически пассивной примеси [24, 50], поэтому в уравнении конвективной диффузии для суммарной концентрации $S = a + b$ частиц обоих сортов коэффициент гидродисперсии равен $D_0 = Ul/2$.

Введем новую переменную $z = -\zeta$. Плотность распределения для нее удовлетворяет уравнению (1.2.2) при $k = k_1 + k_2$. Повторив рассуждения п. 1, придем для z к выражению

$$z(x,t) = \frac{M_0 k_1 l e^{-kt}}{V\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-Ut)^2}{4Dt}\right], \quad D = \frac{D_0}{(1+k/q)^2}.$$

Для a, очевидно, имеем

$$a = \frac{M_0 l}{V(k_1 + k_2)} \left\{ \frac{k_2}{\sqrt{4\pi D_0 t}} \exp\left[-\frac{(x-Ut)^2}{4D_0 t} \right] + \frac{k_1 e^{-kt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-Ut)^2}{4Dt} \right] \right\}. \tag{1.2.6}$$

При $k_2 = 0$ (обратная реакция В→А не идет) приходим к п. 1.

Для больших значений константы скорости реакции $k = k_1 + k_2$ второе слагаемое в (1.2.6) со временем стремится к нулю. Это означает, что в каждой точке устанавливается химическое равновесие, так что $b/a = K$, $K = k_1/k_2$ – константа равновесия реакции А$\rightleftarrows$В, и мы приходим к локально-равновесному описанию процесса (a описывается при этом только первым слагаемым (1.2.6)).

Итак, выше показано, что включение в процесс переноса примеси фильтрационным потоком дополнительного фактора – химического взаимодействия – приводит к ослаблению дисперсии. Физически это означает, что флуктуации, вносимые химическими реакциями в поле концентраций, коррелируют с флуктуациями, вносимыми случайным полем скоростей. На это же указывает и отсутствие ослабления дисперсии для локально-равновесного процесса (см. п. 2), когда прямая и обратная реакции протекают быстро. Действительно, в этом случае химические флуктуации некоррелированы с гидродинамическими, поэтому они не вносят вклада в дисперсию примеси в среде.

Экспериментальные факты, качественно подтверждающие зависимость дисперсии от протекающих химических реакций,

можно найти в [29]. Теоретическую неразработанность данного вопроса отмечали авторы [36] (с. 58).

Уравнение кинетики вида (1.2.1) описывает достаточно широкий класс процессов – радиоактивный распад, биодеструкция, необратимая адсорбция [4, 7]. Последний из приведенных примеров показывает, что развиваемый метод можно распространить и на гетерогенные реакции. Особенно легко это сделать в случае, если их кинетика подчиняется линейному закону. К таким реакциям относится, например, простое физическое растворение с законом $\zeta = k(C_s - C)$, где C_s – растворимость вещества. Данный случай сводится к п. 1 заменой переменных $C_s - C = \varphi$.

РАЗДЕЛ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ГЛИН И ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

ГЛАВА 1. ТЕРМОДИНАМИКА И ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ГЛИН

Глины традиционно являются объектом интенсивного изучения для механики, геомеханики и гидрогеодинамики в силу тех функций, которые они выполняют, а также наличия у глин ряда специфических свойств (способность к набуханию, пластичность во влажном состоянии и ряд других). Так, слабопроницаемые глинистые горные породы обычно играют роль водоупоров (флюидоупоров) для водоносных или нефтяных пластов, выступают как естественный буфер при загрязнении подземных вод, являются сырьем для строительной и других отраслей промышленности.

Хорошо известно, что физико-механические и транспортные свойства (свойства, активно проявляющиеся в процессах переноса) глинистых пород часто оказываются связанными с составом порового раствора. Поэтому применение при моделировании процессов фильтрации и массопереноса в глинах тех же принципов, что и для сред, не обладающих специфическими физико-химическими свойствами глин, сталкивается с трудностями.

Начнем моделирование физико-механических и транспортных свойств глин с последовательного изучения равновесия в системе «глинистые минералы – раствор», то есть с построения термодинамической модели глин. Рассмотрим наиболее простой случай – взаимодействие раствора 1-1 электролита (например, NaCl) и глины, обменный комплекс которой содержит те же катионы, что и раствор.

Глинистую горную породу будем рассматривать как химически инертный скелет, поры которого частично или полностью заполнены глинистыми минералами. При этом, очевидно, возможны два способа заполнения пор: 1) глинистые минералы не воспринимают общее горное давление (глинистые пленки на стенках пор); 2) глинистые минералы воспринимают горное давление (поры скелета полностью заполнены глинистыми минералами). Далее более подробно скажем о схематизации структуры глинистых пород. В соответствии с этим при моделировании свойств глинистых пород в дальнейшем нам придется отдельно рассмотреть модели без и с учетом горного давления.

Активный «заполнитель» пор глинистой породы – это глинистые минералы. Вся специфика описания свойств глин заключается в правильном учете свойств собственно глинистых минералов. На это были направлены основные усилия исследователей, изучавших физико-химические свойства глин и процессы, протекающие в них. Из всего объема работ по этой теме особо выде-

лим две – [53] и [63] – из-за того влияния, которое они оказали на дальнейшие исследования по свойствам глин.

При исследовании свойств глин главной трудностью, которую должны были преодолеть исследователи (лучше всех эту трудность преодолели авторы вышеупомянутых пионерских работ), является выделение собственно глинистых минералов из глинистой породы. Дальнейшие эксперименты проводятся с уже «чистыми» глинистыми минералами или их суспензиями. Чем большая чистота выделения будет достигнута, тем большей достоверности результатов удастся добиться. За подробностями подготовки образцов и проведения экспериментов мы отсылаем читателя к [53] и [63]. Таким образом, ниже будем описывать равновесие в системе «глинистый минерал – поровый раствор в глине, то есть между глинистыми частицами – свободный раствор (раствор в объеме, не занятом глинистыми частицами)». Это позволит нам получить зависимости состава раствора в глине, толщины межслоевой пленки воды в глине, следовательно, и объема собственно глинистой части скелета от состава свободного раствора. В результате мы получим возможность моделировать течение в такой породе, как течение по свободной (не занятой глиной) части пор скелета плюс течение через собственно глину, на основе принципа локального равновесия (т. е. равновесия в макроточке среды). По этому же принципу в системе «глинистый блок – транспортные поры» можно построить модели реологических свойств и массопереноса в глинистых породах.

Далее необходимо сказать несколько слов о структуре частиц глинистых минералов. Частицы глины, как правило, представляют собой тонкие листовые образования [32], обычно нескольких сотен нанометров по ширине и нескольких нанометров в высоту. Мы не будем останавливаться на структурно-кристаллохимических особенностях частиц глинистых минералов, поскольку по этому вопросу имеется обширная библиография. Заметим лишь, что, как правило, частицы глинистых минералов несут отрицательный электрический заряд из-за изоморфных замещений трехвалентных атомов в кристаллической решетке на двухвалентные. Возникший избыток отрицательного заряда компенсирутся катионами, адсорбированными на поверхности частиц. Особо следует подчеркнуть важность представления о глинистых минералах и катионах, входящих в их состав, как о единой системе, что подчеркивал в своих исследованиях М. В. Эйриш [53]. Для некоторых глинистых минералов катионы – компенсаторы избыточного отрицательного заряда решетки – могут взаимодействовать с молекулами воды и образовывать гидратные оболочки, удаляясь таким образом от поверхности частицы (так называемые стоксовские катионы). При этом молекулы воды получают возможность проникать между «элементарными» частицами таких глинистых минералов, что приводит к эффекту так называемого внутрикристаллического набухания. Глинистые минералы, обладающие подобным свойством, относятся к группе смектитов. Одним из минералов этой группы яв-

ляется монтмориллонит, о свойствах которого скажем более подробно (см. также [8]).

Монтмориллонит – водный алюмомагниевый силикат натрия, калия, кальция и магния. Минеральный вид монтмориллонит входит, как уже отмечалось, в группу смектитов – минералов, обладающих внутрикристаллическим набуханием. Диагностируются эти минералы по изменению параметров кристаллической решетки, устанавливаемому методом рентгеновского анализа при увлажнении препаратов глиномасс.

Монтмориллонит – наиболее высокодисперсный минерал в группе смектитов и среди глинистых минералов. В контакте с водой и некоторыми органическими жидкостями он осмотически набухает. В водных пастах и суспензиях идут химические реакции обмена катионов.

Специфические свойства монтмориллонита обусловлены особенностями его кристаллохимии и структуры частиц – кристаллитов и микроагрегатов. Кристаллохимическая структура монтмориллоноита исследовалась методами рентгеновского анализа, электрографии, электронной микроскопии и микродифракции, а также методами резонансной спектроскопии – ПМР, ЯГР.

В соответствии с известными представлениями элементарной структурной единицей минерала монтмориллонит является трехэтажный диоктаэдрический силикатный слой, построенный путем сочленения трех сеток – внутренней октаэдрической и двух наружных тетраэдрических. В силикатном слое возникает отри-

цательный электрический заряд, прежде всего за счет гетеровалентного изоморфизма в октаэдрах (замещение трехвалентного алюминия на двухвалентный магний). Возможен также изоморфизм в тетраэдрах (бейделитовость, замещение четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий). Избыточный отрицательный заряд может дополнительно возникать за счет депротонизации гидроксильных групп. Заряд силикатных слоев компенсирует внеслоевые катионы натрия, калия, кальция и магния. Общее содержание внеслоевых катионов, обладающих способностью вступать в реакции обмена в водных глинистых пастах и суспензиях, характеризуется величиной обменной емкости (ОЕ) глины. Величина ОЕ в расчете на воздушно–сухую глину для большинства изученных монтмориллонитовых глин составляет $1{,}0 \pm 0{,}1$ мг-экв/г.

Методы ЯГР- и ЭПР-спектроскопии дают важную информацию о внутрикристаллическом положении и состоянии ионов железа, выполняющих функцию перераспределителей избыточных отрицательных зарядов в октаэдрической сетке силикатного слоя, что необходимо для выявления особенностей структурно-кристаллохимических разновидностей монтмориллонита. Кристаллизация силикатных слоев, формирование кристаллитов и микроагрегатов минерала идут в контакте с парами воды и водными растворами. При этом различают три типа (три формы) связи. Первый тип – донорно-акцепторная связь между одним протоном молекулы воды и кислородом октаэдрической сетки, не-

сущим избыточный отрицательный заряд. Это наиболее прочная связь, служащая мостиком между силикатным слоем и молекулами воды гидратных слоев на базальных поверхностях частиц монтмориллонита.

Второй тип – координационные связи между молекулами воды и внеслоевыми катионами, ведущие к экранированию и ослаблению связей катионов с поверхностью силикатного слоя.

Третий тип – межмолекулярные водородные связи – обеспечивают формирование единой сетки молекул воды в плоскости базальных поверхностей и между слоями по кристалической оси С.

Установлено, что при относительном давлении паров воздуха около 0,92 нм завершается формирование мономолекулярных сеток (слоев) воды на базальных поверхностях всех силикатных слоев. Количество воды при этой влажности воздуха для мономинеральной фракции монтмориллонита независимо от природы внеслоевых катионов составляет около 32% в расчете на сухую глину (или около 13 молекул воды в расчете на формальную единицу элементарной ячейки монтмориллонита). По механизму разворота тетраэдров выявлено, что кристаллическая структура силикатных слоев переходит в напряженное состояние с уменьшением влажности воздуха. Это позволяет объяснить нелинейное увеличение объема глины при поглощении воды.

Специфика кристаллохимии монтмориллонита предопределяет весьма малые размеры глинистых частиц (50*200 нм). Сили-

катные слои толщиной по оси С 0,95 нм отделены друг от друга гидратноионными прослоями и вместе формируют более крупные слоистые трехмерные частицы – кристаллиты и микроагрегаты. На всех структурных уровнях соединительными частицами служат гидратноионные прослои, предопределяющие порядок/беспорядок в наложении силикатных слоев (турбостратические структуры с разворотом силикатных слоев друг относительно друга или с полным беспорядком в наложении смежных слоев). Методом мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии выявлены [42, 53] подвижность микрочастиц в форме колебательных движений и их относительная доля в зависимости от степени увлажнения, замораживания, давления прессования. Мессбауэровский эффект безотдачного поглощения гамма-квантов ядрами железа-57 проявляется только в твердых телах, в системах взаимосвязанных частиц с критической массой $3*10^{-17}$ г. Масса единичного силикатного слоя составляет $3*10^{-18}$ г. Следовательно, при наличии в глине микрочастиц с массой больше и меньше критической вклад в величину мессбауэровского эффекта дают только крупные частицы. При увеличении влажности воздуха начинается уменьшение интенсивности гамма-сигнала, причем после прессования глинопорошка при давлении прессования 280 кг/см^2 значение интенсивности сигнала восстанавливалось и сохранялось даже при более высоких влажностях воздуха и глины, чем в порошках той же влажности, но без прессовки. Насыщение глинопорошков этиленгликолем дает только максимальный мессбауэров-

ский эффект. Механизм, объясняющий специфику мессбауэровского эффекта в глинопорошках различной влажности, на наш взгляд, заключается во влиянии флуктуаций зарядовой плотности порового раствора ультрамикропор, образовавшегося за счет отдиссоциации части внеслоевых катионов при гидратации глины в парах воды, на сдвиг микрочастиц глины, несущих избыточный отрицательный заряд и формирующих более крупные частицы с различной степенью несовершенства. При влажностях, превышающих область внутрикристаллического набухания, на поверхности микрочастиц глины формируются многослойные гидратные оболочки. Образуются пластичные глиномассы и пасты. Весьма важно, что в набухшем состоянии межслоевые катионы могут вступать в реакции обмена.

Установлено, что при контакте исходной Са-глины с раствором солей натрия распад многослойных кристаллов осуществляется путем постепенной их перестройки [42, 43]. На начальной стадии происходит лишь разворот части силикатных слоев с образованием структур типа «веера». Увеличивается микропористость глины, что фиксируется разными методами (статическая влагоемкость, ЯГР). При этом доля воды, капиллярно конденсированной в микропорах, может в несколько раз превышать количество адсорбированной поверхностью частиц воды. Разрушению микроагрегатов при механическом воздействии способствует сдвиговая механоактивация, что приводит к росту осмотического набухания на новообразованных базальных поверхностях. Вяз-

кость, пластичность и другие реологические свойства глины возрастают в несколько раз. Механоактивация способствует и смещению вправо и реакции обмена. Этот процесс ускоряется и при использовании солей с анионами, способными образовывать с двухвалентными катионами труднорастворимые соли (пирофосфат натрия, сода и др.) или прочные хилатные комплексы (трилон Б). Большую информацию несет изучение свойств монтмориллонитовых глин как коллоидных электролитов методами кондукто- и потенциометрического титрования.

Ниже приводятся результаты экспериментов, в которых автором вместе с соавторами [42, 43] исследовались некоторые свойства монтмориллонитовых глин. Образцом служила полиминеральная глина, содержащая 32% МК (смесь монтмориллонита (ММ) и смешанослойного монтмориллонит-гидрослюдистого (ГМ) образования с преобладанием ММ). Анализ, выполненный на порошке исходной воздушно-сухой глины методом статической влагоемкости при некоторых влажностях воздуха, показал, что в парах воды гидратация кристаллитов МК идет преимущественно на базальных поверхностях в форме внутрикристаллического набухания (таблица, коэффициент $К=1,49$, $К=w(0,92\%)/w(0,43\%)$, w – влажность воздуха). После обработки этой глины раствором хлорида натрия, а затем промывки водой глина набухала в специальной ячейке с жесткими стенками, т. е. в условиях ограниченного объема. После заполнения всего объема ячейки глину извлекали, сушили на воздухе, растирали до по-

рошка, навески помещали в эксикаторы, где поддерживалось заданное давление паров воды. После достижения равновесия оказалось, что гидратация глинопорошка этого образца в сравнении с исходной глиной при одинаковых давлениях паров воды возросла в 2,8 – 2,9 раза. При этом основная масса воды была поглощена в микрокапиллярах (коэффициент К=3,82), и лишь одна треть воды была адсорбирована с образованием гидратного прослоя на базальных поверхностях кристаллитов. Таким образом, солевая обработка раствором хлорида натрия с последующей отмывкой свободных солей привела к резкому изменению структуры глинистых частиц. Эта структура оказалась фиксированной в подсохшей глине даже после ее растирания до порошка, т. е. в зернах размером менее 0,1 мм.

Второй эксперимент был проведен в ячейке со «свободным» объемом в условиях приложения к глине постоянного давления, причем изменения общего объема выявлено не было. Образование структур типа «раскрытого веера» имело место в меньшей степени, поскольку при этом в порошках заметно снизилось капиллярное поглощение воды (коэффициент К=3,02). Очевидно, что в первом опыте осмотическая межкристаллитная вода «захватила» всю свободную поверхность макропор, а во втором опыте этому несколько препятствовало внешнее давление.

Третий эксперимент также проводился в кювете с изменяющимся объемом, но последовательность промывки изменилась – первоначально в глину вводили воду, а затем раствор хло-

рида натрия, как и в первом опыте. Изменение общего объемавыявлено не было. В этом случае в подсушенном глинопорошке микропористость, как и ожидалось, проявилась в еще меньшей степени. Капиллярно-поглощенная вода составила около 70% от воды, поглощенной в виде гидратных слоев.

Результаты диагностики эталонного образа глины
(Миндюшское месторождение Республики Татарстан)

№ п/п	Содержание воды в глинопорошке			К
	0,43%	0,92%	0,98%	
1	5,21	19,90	36,44	3,82
2	6,05	18,30	26,85	3,02
3	6,32	18,37	36,40	2,90
Исходный	6,47	9,69	13,16	1,49

Был проведен также специальный эксперимент с применением метода мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии, который также выявил структурно-фазовые различия в описаниях трех образцов и в сравнении с исходной глиной. В образце исходной глины в процессе ее гидратации в парах воды быстро уменьшалась доля частиц, находящихся в форме конденсационной (твердофазной) структуры. Уже при содержании в глине 13% воды доля частиц в твердофазной структуре снизилась до 23% (доля коагуляционной возросла соответственно до 77%). В образце первого эксперимента 23% твердофазных частиц зафиксировано при

влажности глинопорошка 29%, а при влажности 36% твердофазные частицы практически отсутствуют, глина полностью перешла в фазу коагуляционной структуры, чему, очевидно, способствовали микропористость и капиллярная конденсация воды. В образце второго эксперимента наблюдались промежуточные соотношения между исходной глиной и образцом первого эксперимента, но ближе к последнему. Полное преобразование структуры в коагуляционную завершилось при влажности глины 27%. В глине третьего эксперимента даже после добавления воды сохранилась небольшая доля (7%) твердофазных частиц. Таким образом, воздействие солевых растворов на глины вызывает весьма существенные и многообразные изменения на всех структурных уровнях глинистых частиц и в породе в целом.

Комплексное сочетание методов адсорбции органических красителей, статической влагоемкости, волюметрического синтеза, мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии, рентгеновского анализа в порошковых препаратах и ориентированных пленках, pH-метрии и методики определения водопрочности по Качинскому, а также параллельного изучения воды в порах методом ПМР позволяет оценить водостойкость глинистых пород как природных водоупоров. Более того, по результатам исследования оказалось возможным выделить горизонты глинистых пород, отличающихся по окислительно-восстановительному потенциалу и по свойствам пропускать через себя воду и растворы минеральных солей, прежде всего хлорида натрия [42, 43]. Таким образом, вопрос о

набухании и других специфических свойствах глинистых минералов оказывается связанным со структурнокристаллохимическими особенностями глинистых минералов. В условиях ограниченного объема пор процесс набухания сводится к заполнению глинистыми частицами свободного пространства пор или к обратному процессу в случае поступления более концентрированного раствора. Однако добиться полной диспергации микроагрегатов до единичных силикатных слоев (своеобразных «элементарных частиц») бывает очень трудно даже в опыте, не говоря уже об условиях, присущих реальной гидрохимической обстановке. Скорее всего, для реальных условий характерна частичная перестройка структуры кристаллитов (микроагрегатов), с которой связан процесс формирования микропор, как это и было выявлено в ходе соответствующих экспериментов (см. таблицу). В результате ионного обмена на части базальных поверхностей внутренних силикатных слоев в кристаллите появляются катионы натрия с зарядом +1 вместо образующих катионные мостики ионов кальция с зарядом +2. Поскольку это происходит в условиях существенно ограниченного объема, то катион меняется на катион, а второму катиону натрия, необходимому для обеспечения электронейтральности системы в целом, локализоваться в месте, первоначально занятом катионом кальция, трудно.

Таким образом, положительный компенсирующий заряд ионно-гидратного слоя при ионном обмене перераспределяется, что вызывает появление сдвиговых усилий электростатической

природы. Это приводит к развороту и смачиванию той части поверхности силикатных слоев, на которых завершился процесс ионного обмена, и таким образом формируется «веерная» структура частиц, о которой речь шла выше. Формируется вторая осмотическая система глины (первая образована отдиссоциированными катионами базальных поверхностей кристаллитов). В этом случае глину удобно моделировать с помощью представлений о кристаллите (микроагрегате) как об осмотической ячейке, в которой электростатическое взаимодействие отрицательно заряженной смоченной поверхности раздвинувшихся силикатных слоев с отдиссоциированными обменными катионами играет роль полупроницаемой мембраны. При раздвижении силикатных слоев в кристаллите вода переходит внутрь образовавшегося объема. Такой механизм влияет на просветность межкристаллитных пор, уменьшая проницаемость пород при насыщении глины пресной водой в условиях постоянства внешнего объема. Принципиально важно, что при этом совершается работа по смачиванию освободившейся поверхности силикатных слоев кристаллитов. Одним из главных вопросов при этом оказывается вопрос о зависимости расстояния между первичными (выше мы назвали их «элементарными») частицами глинистых минералов от различных параметров, например, от состава раствора, в контакте с которым находятся частицы минерала (межслоевое расстояние). Следовательно, необходимо прежде всего определить зависимость межслоевого расстояния в глине от состава порового раствора. Для

этого рассмотрим равновесие в системе «глина – раствор», т. е. в системе, состоящей из трех подсистем – резервуара, содержащего раствор заданной концентрации C_0, межчастичного порового раствора (параметры этой системы будем отмечать чертой сверху) и адсорбированных на частицах катионов (параметры этой системы будем отмечать индексом *s*).

Условием равновесия служит равенство нулю вариации свободной энергии Гиббса всей системы при постоянных давлении и температуре [9]

$$\sum_{i=0,1,2}(\mu_i\delta n_i + \overline{\mu}_i\delta\overline{n}_i) + \gamma\delta A + \mu_1^s\delta n_1^s = 0\,, \qquad (2.1.1)$$

где μ_i – химический потенциал соответствующего компонента, n_i – число молей *i*-го компонента в системе, символ δ означает вариацию (приращение) соответствующей величины, 0 – относится к воде, 1 – к катионам, 2 – к анионам, $\gamma = \bar{\gamma} - \gamma^s$ – изменение удельной поверхностной энергии при склеивании (раздвижении) частиц. Важным здесь оказываются три предположения:

1. частицы глины «склеены» между собой по участкам поверхности, содержащим адсорбированные катионы;
2. известны изотермы адсорбции катионов $C_1^{(s)} = f(C_1)$, т. е. известны решение уравнения $\mu_1 = \mu_1^{(s)}$;
3. основной вклад в изменение количества адсорбированных катионов вносят изменение объема и связанное с этим изменение количества катионов в поровом растворе, т. е.

$$\delta n_1^{(s)} = \frac{\overline{C}_1 f' a v_0}{H(1-f)} \delta n_0. \qquad (2.1.2)$$

Здесь a – количество адсорбированных катионов в расчете на единицу поверхности, H – межслоевое расстояние (расстояние между заряженными поверхностями глинистых частиц), v_0 – парциальный молярный объем воды, вместо $f(C_1)$ используется обозначение f, штрих означает производную по соответствующему аргументу.

Из (2.1.1) и (2.1.2) следует

$$\overline{\mu}_1 = \mu_1, \quad \overline{\mu}_2 = \mu_2, \quad \overline{\mu}_0 - \mu_0 + \gamma \frac{\overline{C}_1 f' v_0}{H(1-f)} = 0. \qquad (2.1.3)$$

Систему (2.1.3) замыкает условие электронейтральности системы «глина+раствор»:

$$\overline{C}_1 - \overline{C}_2 = 2q / H, \qquad (2.1.4)$$

где q – заряд единицы свободной поверхности (в единицах концентрации, таким образом, $q = a$ при полной отдиссоциации адсорбированных катионов).

Первые два уравнения (2.1.3) в предположении действия на ионы в межслоевом растворе только электростатических сил со стороны заряженных частиц [9] с учетом (2.1.4) дают

$$\overline{C}_1 = \frac{q}{H} + \sqrt{\frac{q^2}{H^2} + C_0^2}, \quad \overline{C}_2 = -\frac{q}{H} + \sqrt{\frac{q^2}{H^2} + C_0^2}. \qquad (2.1.5)$$

Заметим попутно, что из (2.1.5) следует

$$\overline{C}_1\overline{C}_2 = C_1C_2 = C_0^2 . \qquad (2.1.6.)$$

Соотношение (2.1.6) представляет собой условие доннановского равновесия [9]. Функцию «полупроницаемой (для ионов) мембраны» здесь выполняет эффект компенсации избыточного отрицательного заряда частиц глины адсорбированными на поверхности частиц катионами, обеспечивающий отличие состава межслоевого раствора и внешнего раствора.

Нетрудно увидеть, что последнее слагаемое третьего уравнения системы (2.1.3) имеет размерность давления τ, умноженного на объем v_0. Вся информация о изотерме адсорбции (γ тоже определяется ходом процессов адсорбции – десорбции согласно уравнению адсорбции Гиббса) «зашита» в этом слагаемом. По физическому смыслу τ отвечает напряжению сдвига при набухании [21]. Приближенно запишем

$$\frac{RTq^2}{H^2C_0} \approx \tau . \qquad (2.1.7)$$

Значение τ можно принять приближенно равным 0.1 кГ/см^2 [21], что хорошо согласуется с данными инженерно-геологических испытаний по измерению напряжения сдвига водонасыщенных глин [21]. Тогда в единицах измерения H – в нм, а C_0 – в моль/л получаем из (2.1.7)

$$H \approx 1/\sqrt{C_0} , \qquad (2.1.8)$$

т. е. ту же зависимость, что и в известных экспериментах К. Норриша [10] по набуханию монтмориллонита в растворах солей. В частном случае, когда набухание глины отсутствует, зависимость состава порового раствора от концентрации определяется только соотношениями (2.1.5). Формула (2.1.7) замечательна еще и тем, что она позволяет объяснить имевшее место в экспериментах [42, 43] веерное раздвижение силикатных слоев при сохранении общего объема. Действительно, увеличение концентрации раствора C_0 ведет к уменьшению напряжения сдвига при набухании в соответствии с (2.1.7). Таким образом, обработка глины растворами солей приводит к образованию новой структуры глины, которая будет характеризоваться большим удельным значением микропористости глины.

Необходимо отметить, что использование представлений о расклинивающем давлении Π [10] между листовыми частицами глины также приводит к зависимости (2.1.8). Отличительными особенностями монтмориллонита, как уже отмечалось выше, являются высокая дисперсность (≈ 700 м^2/г), осмотическое набухание в растворах и способность к реакциям обменов катионов [13]. Значительный интерес в свое время вызвало изучение набухания монтмориллонита в растворах электролитов [63, 64]. В частности, расчет устойчивой конфигурации микрочастиц монтмориллонита, взаимодействующих как тонкие бесконечно протяженные пластинки согласно уравнению

$$P_m + P_i = 0, \qquad (2.1.9)$$

где P_m – молекулярная составляющая расклинивающего давления, P_i – ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления, рассчитанные для случая плоских пластин [10], дает значительное расхождение с экспериментом [21, 63]. Для преодоления этой трудности были высказаны предположения о наличии пластических свойств у межслоевой воды в монтмориллоните [21], т. е. наличия у нее предельного напряжения сдвига. Однако это предположение оспаривается другими авторами (см. [51]).

Для определенности рассмотрим взаимодействие Na – монтмориллонита с раствором $NaCl$. Запишем снова условие равновесия между двумя фазами – раствором между плоскими бесконечно протяженными пластинами (слоями) монтмориллонита толщины D ($\approx$1 нм) и свободным раствором концентрации C:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i, \quad i = 0, 1, 2, \qquad (2.1.10)$$

где, как и прежде, μ_i – химический потенциал i-го компонента раствора, чертой сверху отмечена принадлежность параметра межслоевому раствору, индекс «0» относится к воде, индекс «1» – к катиону, индекс «2» – к аниону.

Наличие катионов-компенсаторов отрицательного электрического заряда частиц монтмориллонита, находящихся в растворе между частицами, и общая электронейтральность системы «глина + межслоевой раствор» обеспечивают отличие состава раствора в глине и раствора вне глины. Состав раствора в глине (межслоево-

го раствора) определяется из условий доннановского равновесия (2.1.5) – (2.1.6). Отличие состава раствора вне и внутри глины заставляет нас, следуя [2, 7], принять во внимание наличие адсорбционной составляющей расклинивающего давления. Действительно, при этом вместо уравнения (2.1.9) имеем условие равновесия частиц [47]

$$\Pi(H) = P_m + P_i + P_a = 0, \tag{2.1.11}$$

где P_m и P_i – соответственно молекулярная и электростатическая составляющие расклинивающего давления, P_a – адсорбционная составляющая расклинивающего давления, обусловленная избытком растворенного компонента в прослойке [10] (с. 116), за счет адсорбированных частицами глины катионов. Она определяется по формуле

$$P_a = RT\int_0^{C_0}\left(\frac{\partial \varGamma}{\partial H}\right)\frac{dC}{C}, \tag{2.1.12}$$

где адсорбция $\varGamma = v_0^{-1}\int_{\delta}^{H-\delta}\left[C - C_0\right]dx$ находится из уравнений (2.1.5). После подстановки в (2.1.12) выражения для P_a, рассчитанного с помощью (2.1.5), а также для P_m и P_i из [10], придем к уравнению (2.1.8).

Расчеты проводились как для случая χH>1 ([10], формула (VI.47)), так и для случая $\chi H \sim 1$ ([10], формулы (VI.51), (VI.52)).

Здесь $\chi^{-1} = \left(\dfrac{\varepsilon_0 RT}{8\pi z^2 F^2 C_0} \right)^{1/2}$ – дебаевский радиус экранирования, ε_0 – диэлектрическая проницаемость жидкой среды. Для P_m выбиралось стандартное выражение молекулярной составляющей расклинивающего давления в случае взаимодействия тонких бесконечно протяженных пластинок конечной толщины ([10], формула (VI.39)). Сделаем это более подробно.

Расчеты проводились при слабом перекрытии двойного электрического слоя, т. е. при $\chi H > 1$. В силу этого можно считать в (2.1.9), что молекулярная составляющая расклинивающего давления для одинаковых пластин конечной толщины D имеет вид [10]

$$P_m(H) = -\frac{A_{131}}{6\pi H^3}\left[1 - \frac{2}{(1+\alpha)^3} + \frac{1}{(1+2\alpha)^3}\right], \qquad (2.1.13)$$

где A_{131}=1,4*10^{-20} дж [8], α=D/H. Ионно-электростатическая составляющая расклинивающнго давления в этом случае

$$P_i(H) = 64CRT\gamma^2 \exp(-\chi H), \qquad (2.1.14)$$

где $\gamma = th(zF\psi / 4RT)$, ψ – потенциал поверхности частиц. При высоких значениях ψ (более 100 мВ) $\gamma \to 1$, так что далее будем считать значение P_i не зависящим от величины потенциала поверхности. Приняв $q = 10^{-6}$ моль/м^2 [13, 32], $D \approx 1$ нм и выразив

C в моль/л, а h – в нм, получим из (2.1.11) с учетом замены $x = 1/\sqrt{C}$ следующее уравнение:

$$\frac{RT}{x^2}\left[64\exp(-3H/x)-2\right]-\frac{14}{19}\frac{10^{-3}}{H^3}\left[1-\frac{2}{(1+1/H)^3}+\frac{1}{(1+2/H)^3}\right]+$$

$$+2RT\sqrt{(10^{-6}/H)^2+x^{-4}}=0. \qquad (2.1.15)$$

Полученная в итоге зависимость $H(x)$ приведена на рис. 5 (кривая 1). Как видно из рисунка, H есть линейная функция от x с тангенсом угла наклона, равным *1*, что хорошо согласуется с экспериментальными данными К. Норриша (изображены на рисунке точками).

Поскольку расчеты проводились для $\chi H > 1$ и для разных значений константы A_{131} в формуле (2.1.13) (кривые 1 и 1′), то отрезок кривой 1 ниже точки A дал значительное отклонение от экспериментальных данных, что естественно с учетом принятых для расчета $\Pi(H)$ предположений. Случай $\chi H \sim 1$ воспроизводит кривая 2. Поскольку интересен только участок больших концентраций (левее точки А), он для отличия изображен пунктиром.

Поскольку расчеты проводились для $\chi H > 1$ и для разных значений константы A_{131} в формуле (2.1.13) (кривые 1 и 1′), то отрезок кривой 1 ниже точки A дал значительное отклонение от экспериментальных данных, что естественно с учетом принятых для расчета $\Pi(H)$ предположений. Случай $\chi H \sim 1$ воспроизводит

кривая 2. Поскольку интересен только участок больших концентраций (левее точки А), он для отличия изображен пунктиром.

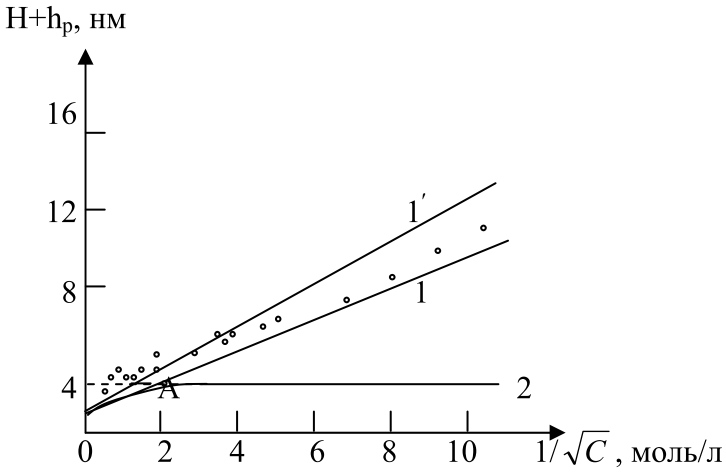


Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных К. Норриша (показаны точками) и результатов расчетов (кривые 1, 1′, 2); $h_p = D = 1$ нм – толщина частиц монтмориллонита

Поскольку расчеты проводились для $\chi H > 1$ и для разных значений константы A_{131} в формуле (2.1.13) (кривые 1 и 1′), то отрезок кривой 1 ниже точки A дал значительное отклонение от экспериментальных данных, что естественно с учетом принятых для расчета $\Pi(H)$ предположений. Случай $\chi H \sim 1$ воспроизводит кривая 2. Поскольку интересен только участок больших концентраций (левее точки А), он для отличия изображен пунктиром.

Замечательно, что полученный результат приводит к тем же выводам, что и формула (2.1.7), поскольку это позволяет интерпретировать результаты экспериментов [63] в соответствии с представлениями теории расклинивающего давления [10].

ГЛАВА 2. МЕХАНИКА ГЛИН И ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Свойства глин и глинистых горных пород, а также протекание процессов в них, как уже подчеркивалось в главе 1 второго раздела, зависят от целого ряда факторов, что делает математическое моделирование этих свойств и процессов как один из методов их изучения достаточно сложной задачей. В настоящее время нет недостатка в математических моделях, описывающих те или иные свойства глин, а также процессы в них (диффузия, фильтрация, осмос, деформирование и ряд других), однако ощущается дефицит моделей, которые бы с единых позиций подходили к описанию различных процессов и свойств глин, например механических и физико-химических. В настоящей главе с единых позиций описаны физико-механические и физико-химических свойств глин (а в главах 2.3, 2.4 и 2.5 – и процессы переноса в них, такие, как деформирование, диффузия, фильтрация) на основе методов теории фильтрационной консолидации [17, 31] и теории устойчивости лиофобных коллоидов (теории ДЛФО), базирующейся на концепции расклинивающего давления [10].

Глинистые породы своими специфическими свойствами (низкая проницаемость, способность к набуханию, пластичность во влажном состоянии и др.) обязаны наличию в их составе глинистых минералов. Глинистые минералы, представляющие собой водные алюмосиликаты кальция, магния, калия и натрия, структурно оформлены в виде тонких листовых частиц (от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров в диаметре и нескольких нанометров по высоте). Благодаря изоморфным замещениям в кристаллической решетке глинистых минералов эти частицы обычно несут электрический заряд (как правило, отрицательный), который компенсируется катионами, адсорбированными на поверхности частиц и способными при гидратации полностью или частично диссоциировать и образовывать двойной диффузионный слой [10, 13].

Прежде чем перейти к теоретическому рассмотрению механики глин, представим хотя бы простейшую геометрическую модель структуры глинистых пород. Другими словами, заменим реальную глину на фиктивную среду так, чтобы сохранить при этом некоторые важнейшие свойства глинистой породы, например, способность глинистых минералов в ее составе к набуханию.

Строго говоря, точные уравнения механики (в смысле возможности независимого вычисления коэффициентов в них) могут быть получены именно для фиктивных сред. При решении практических задач используем только вид полученных уравнений, заменив вычисляемые коэффициенты измеряемыми. В этом

смысле уравнения механики всегда выполняются лишь с определенной точностью. Главное здесь, чтобы такая модель среды позволила наглядно представить граничные условия и замыкающие соотношения, используемые в дальнейшем при решении уравнений.

Известно [32], что в состав глинистых пород наряду с глинистыми входят и другие минералы, причем, как правило, в большем процентном соотношении. Будем изображать неглинистые минералы породы в виде твердых частиц, поверхность которых покрыта пленками глинистых минералов различной толщины. Объем между твердыми частицами с глинистыми пленками на них образует свободные, или транспортные, поры, поскольку фильтрация будет протекать главным образом по этим порам. Их доля, отнесенная к единице объема среды в целом, дает свободную (транспортную) пористость. Объем воды, заполняющей пространство между частицами глинистых минералов в самих глинистых пленках (межслоевой воды), формирует пористость, которую назовем «глинистой» пористостью (полностью отдавая отчет в том, что этот термин не самый удачный; тем не менее будем им пользоваться, поскольку нам здесь важно то содержание, которое в него вкладывается). Фильтрацией воды между частицами глинистых минералов, если это специально не оговаривается, будем пренебрегать по сравнению с фильтрацией воды по свободным порам. Получающаяся геометрическая модель структуры глинистых пород приведена на рис. 6.

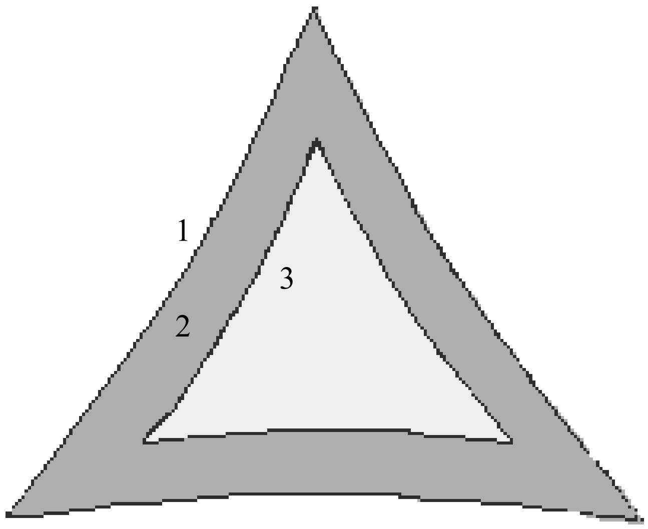


Рис. 6. Модель структуры глинистых пород: *1* – твердые частицы неглинистых минералов породы; *2* – пленки глинистых минералов; *3* – свободные (транспортные) поры

Конечно, это одна из простейших моделей структуры глин, однако она представляется вполне работоспособной для того, чтобы приступить к записи уравнений механики в такой среде. Итак, в соответствии с вышесказанным любой процесс, связанный с деформированием глинистых пород, можно разбить на две стадии:

- свободная пористость не равна нулю;
- свободная пористость равна нулю, т. е. глинистые пленки на твердых частицах сомкнулись между собой.

Начнем рассмотрение с первой стадии. Будем при этом полагать, что фильтрация происходит только по свободным порам. Запишем уравнения баланса массы жидкой и твердой фазы:

$$\frac{\partial(m\rho_f)}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho_f m\overrightarrow{V_f}) + j = 0,$$

$$\frac{\partial(m_c\rho_f)}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho_f m_c\overrightarrow{V_c}) - j = 0, \qquad (2.2.1)$$

$$\frac{\partial\left[(1-m-m_c)\rho_s\right]}{\partial t} + \mathrm{div}\left[\rho_s(1-m-m_c)\overrightarrow{V_s}\right] = 0.$$

Здесь первое уравнение есть уравнение баланса массы жидкости в свободных порах, второе – уравнение баланса массы жидкости в объеме между глинистыми частицами (в «глинистых» порах), третье – уравнение баланса массы твердого скелета, ρ_f – плотность флюида (воды), ρ_s – плотность твердой фазы, $\overrightarrow{V_f}$ – скорость флюида в транспортных порах, $\overrightarrow{V_c}$ – скорость флюида между частицами глины, $\overrightarrow{V_s}$ – скорость твердой фазы, m – свободная (транспортная) пористость, m_c – доля межслоевой воды в объеме (глинистая пористость), j – обменный поток в системе «транспортные поры – вода между глинистыми частицами». Полагая ρ_f и ρ_s постоянными и сложив уравнения системы (2.2.1), получим соотношение

$$\mathrm{div}\overrightarrow{V_s} + \mathrm{div}\left[m(\overrightarrow{V_f} - \overrightarrow{V_s})\right] - \mathrm{div}\left[m_c(\overrightarrow{V_c} - \vec{V_s})\right] = 0, \qquad (2.2.2)$$

которое после переобозначения $\mathrm{div}\overrightarrow{V_s} = \dot{\theta}$, $m(\overrightarrow{V_f} - \overrightarrow{V_s}) = \vec{q}$ и использования условия $\vec{V_c} = \vec{V_s}$ для глинистых частиц (т. е. двигаться частицы глины могут только вместе с твердым скелетом) приводит к уравнению

$$\dot{\theta} + \mathrm{div}\ \vec{q} = 0, \qquad (2.2.3)$$

где θ – общая усадка, $\vec{q}$ – скорость фильтрации.

Запишем теперь условия механического равновесия. Предположим, что к глине приложена внешняя нагрузка G. Тогда распределение нагрузки между компонентами среды запишется так:

$$G_{ij} = (1 - m - m_c)\sigma_{ij} - m_c(p + \Pi)\delta_{ij} - mp\delta_{ij} =$$
$$= (1 - m - m_c)(\sigma_{ij} + p\delta_{ij}) - m_c\Pi\delta_{ij} - p\delta_{ij},$$

а после обозначения $(1 - m - m_c)(\sigma_{ij} + p\delta_{ij}) = \sigma_{ij}^f$ примет вид

$$G_{ij} = \sigma_{ij}^f - m_c\Pi\delta_{ij} - p\delta_{ij}. \qquad (2.2.4)$$

Здесь p – давление в жидкости, П – расклинивающее (дополнительное к гидравлическому) давление в водных прослойках между глинистыми частицами, физический смысл введения σ_{ij}^f будет раскрыт ниже.

Перейдем к термодинамическому равновесию. Выразим свободную энергию твердой фазы через макропараметры σ^f, m, m_c, θ, П. Для этого запишем первый и второй законы термодинамики для твердой фазы:

$$\mathrm{dU_s} = \delta Q^{(e)} + \delta A^{(i)}, \quad T\,\mathrm{dS_s} = \delta Q^{(e)} + \delta Q'.$$

Здесь U_s – внутренняя энергия скелета, S_s – энтропия твердой фазы, $\delta Q^{(e)}$ – внешний поток тепла, $\delta Q' \geq 0$ – нескомпенсированное тепло, $\delta A^{(i)}$ – элементарная работа внутренних поверхностных сил. В изотермических условиях

$$\delta A^{(i)} = \mathrm{d}U_s - \delta Q^{(e)} = \mathrm{d}U_s - T\,\mathrm{d}S_s + \delta Q' = \mathrm{d}F_s + \delta Q'.$$

Тогда в условиях отсутствия массовых сил имеем

$$\frac{\delta A^{(i)}}{\mathrm{dt}} = \dot{F}_s + \frac{\delta Q'}{\mathrm{dt}} = \int_{V_s} \sigma_{ij}^s \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \mathrm{dV} = \int_{V_s} \frac{\partial \sigma_{ij}^s u_i}{\partial x_i} \mathrm{dV},$$

где u_i – компоненты вектора скорости перемещения частиц скелета. Преобразуем объемный интеграл в последнем соотношении в поверхностный:

$$\frac{\delta A^{(i)}}{dt} = \int_{\Sigma_s} \sigma_{ij}^c n_j u_i ds = \int_{S_e^s} i_{ij}^c n_j u_i ds +$$

$$+ \int_{S_e^s} (-\sigma + p) u_i n_i ds - \int_{S_e^s} p u_i n_i ds - \int_{S_{s-w}} p u_i n_i ds - \int_{S_{s-c}} (p + \Pi) u_i n_i ds =$$

$$= \int_{S_e^s} i_{ij}^s n_j u_i ds + \int_{S_e^s} (-\sigma + p) u_i n_i ds - \int_{\Sigma_s} p u_i n_i ds - \int_{S_{s-c}} \Pi u_i n_i ds.$$

Здесь $\sigma = -\sigma_{ii}^s / 3$ – давление в твердой фазе, i_{ij}^s – девиатор σ_{ij}^s. Перейдя к средним по представительному объему, получим

$$\frac{\delta A^{(i)}}{\mathrm{dt}} = \int\limits_{V_0} \frac{\partial(\sigma_{ij}^f \langle u_i \rangle)}{\partial x_i} \mathrm{dV_0} + (-p) \int\limits_{\Sigma_S} u_i n_i \, \mathrm{d}s + (-\Pi) \int\limits_{S_{S-C}} u_i n_i \, \mathrm{d}s, \qquad (2.2.5)$$

где $\sigma_{ij}^f = (1-m-m_c)(\langle i_{ij}^s \rangle - \langle \sigma - p \rangle \delta_{ij})$ – тензор эффективных напряжений, отвечающий (2.2.4). Очевидно, что $\int\limits_{\Sigma_s} u_i n_i \, \mathrm{dS} = \dot{V}_s$ – скорость изменения объема твердой фазы. Тогда из условия $\rho_s V_s = M_s = \mathrm{const}$ имеем

$$(-p) \int\limits_{\Sigma_s} u_i n_i \, \mathrm{d\,s} = V_0 (1-m-m_c) p \frac{\dot{\rho}_s}{\rho_s}.$$

На первой стадии деформирования, до полного исчезновения транспортных пор, вода в прослойках между глинистыми частицами не воспринимает эффективные напряжения скелета и находится в термодинамическом равновесии с водой в транспортных порах, т. е. отвечает уравнению П=0, поэтому на первой стадии имеем из (2.2.5)

$$\frac{1}{V_0}(\dot{F}_s + \frac{\delta Q'}{\mathrm{dt}}) = \sigma_{ij}^f e_{ij} + \frac{(1-m-m_c)}{\rho_s} \dot{\rho}_s p, \qquad (2.2.6)$$

где e_{ij} – тензор скоростей деформаций. Рассмотрим упругий скелет, т. е. случай $\delta Q' / dt = 0$. Тогда из (2.2.6) получим

$$\dot{F}_s = T_{ij} e'_{ij} - \sigma^f \dot{\theta} + (1-m-m_c) p \frac{\dot{\rho}_s}{\rho_s}. \qquad (2.2.7)$$

Здесь e_{ij}' – девиатор тензора скоростей деформаций. Поскольку расклинивающее давление П является функцией от толщины водной прослойки h между глинистыми частицами, условие П=0 эквивалентно условию $h = \mathrm{const}$. Это означает, что объем V_c, занимаемый глинистыми частицами вместе с межчастичными пленками воды, сохраняется. Запишем этот факт в виде $m_c V_0 = V_c$, $V_c = \mathrm{const}$. Тогда из последнего уравнения имеем $\dot{m}_c / m_c = -\dot{V}_0 / V_0 = -\dot{\theta}$, так что

$$m_c = m_c^{(0)} \exp(-\theta). \tag{2.2.8}$$

Так как $(1 - m - m_c)\rho_s V_0 = M_s = \mathrm{const}$, то

$$d[\ln V_0 + \ln \rho_s + \ln(1 - m - m_c)]/dt = 0,$$

и с учетом (2.2.8) получим одно уравнение для трех переменных. В простейшем случае, когда $\rho_s = \mathrm{const}$, оно имеет вид

$$\frac{1 - m - m_c}{1 - m^{(0)} - m_c^{(0)}} = 1 + \theta. \tag{2.2.9}$$

Тогда для свободной энергии имеем зависимость $F_s = F(J_2', \theta, \rho_c)$, где J_2' – второй инвариант тензора деформаций, следовательно,

$$\dot{F}_s = \frac{\partial F}{\partial J_2'} \varepsilon_{ij}' e_{ij}' + \frac{\partial F}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial F}{\partial \rho_s} \dot{\rho}_s. \tag{2.2.10}$$

Сравнив правые части (2.2.7) и (2.2.10), получим

$$T_{ij} = 2\frac{\partial F}{\partial J_2'}\varepsilon_{ij}', -\sigma^f = \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad p\frac{1-m-m_c}{\rho_s} = \frac{\partial F}{\partial \rho_s}.$$

Если задаться конкретным видом F для упругой твердой среды [25]

$$F = \frac{\lambda}{2}\theta^2 + \mu J_2' - \nu\theta\sqrt{J_2'} ,$$

где $\lambda,\ \mu,\ \nu = \text{const}$, то

$$-\sigma^f = \lambda\theta - \nu\sqrt{J_2'}, \qquad T_{ij} = (2\mu - \nu\theta/\sqrt{J_2'})\varepsilon_{ij}'. \qquad (2.2.11)$$

Уравнения (2.2.11) играют роль реологических соотношений, позволяющих получить замкнутую систему уравнений для фильтрационной консолидации глин на первой стадии.

На второй стадии m=0, и мы будем должны специально оговорить закон фильтрации в такой системе, поскольку до сих пор мы пренебрегали фильтрацией воды между глинистыми частицами (на первой стадии полагали, что для $\vec{q}$ выполняется закон Дарси). В этом случае для элементарной работы внутренних поверхностных сил имеем

$$\frac{\delta A^{(i)}}{\mathrm{dt}} = \int\limits_{S_e^s} i_{ij}^s n_j u_i \,\mathrm{d}s + \int\limits_{S_e^s} (-\sigma + p)u_i n_i \,\mathrm{d}s - \int\limits_{S_e^s} p u_i n_i \,\mathrm{d}s + \int\limits_{S_{s-c}} -(\Pi + p)u_i n_i \,\mathrm{d}s,$$

поскольку свободных пор в системе уже нет. Тогда, перейдя к средним, получим то же соотношение (2.2.5), но теперь мы должны учесть вклад П в F. Второе слагаемое правой части

(2.2.5), как и прежде, даст $(1-m-m_C)p\dot{\rho}_s/\rho_s$. Третье слагаемое описывает отжим воды из порового пространства, целиком заполненного глинистыми частицами:

$$\frac{\Pi}{V_0}\int_{S_{s-c}} u_i n_i \,\mathrm{dS} = -\frac{\Pi}{V_0}\dot{V}_c = -m_c\Pi\frac{\dot{V}_c}{V_c} = -m_c\Pi\frac{\mathrm{d}\ln V_c}{\mathrm{dt}} =$$

$$= -\Pi m_c\frac{\mathrm{d}\ln(m_c V_0)}{\mathrm{dt}} = -\Pi(\dot{m}_c + \dot{\theta}m_c).$$

Воспользуемся соотношением (2.2.9) для m=0:

$$m_c = \beta - (1-\beta)\theta, \quad \beta = m_c^{(0)} + m^{(0)}, \qquad (2.2.12)$$

так что $\dot{m}_c = -(1-\beta)\dot{\theta}$. Тогда для упругой пористой среды имеем

$$\dot{F} = T_{ij}e'_{ij} - \left\{\sigma^f + \left[m_c - (1-\beta)\right]\Pi\right\}\dot{\theta} + \frac{1-m_c}{\rho_s}p\dot{\rho}_s,$$

и вместо (2.2.11) получим систему

$$-\sigma^f - \left[m_c - (-1-\beta)\right]\Pi = \lambda\theta - v\sqrt{J'_2}, \quad T_{ij} = (2\mu - v\theta/\sqrt{J'_2})\varepsilon'_{ij}. \quad (2.2.13)$$

Поскольку в первое уравнение (2.2.13) входит член, содержащий расклинивающее давление, которое в свою очередь зависит от толщины пленки межслоевой воды, необходимо определить вид функции $h(\theta)$, т. е. связать микропараметр h с макропеременными процесса. С одной стороны, имеем для m_c соотношение (2.2.12). С другой стороны,

$$m_c = S_c h/V_0, \quad S_c = \mathrm{const}. \qquad (2.2.14)$$

Площадь S_c, входящая в (2.2.14), есть полуплощадь поверхности глинистых частиц, содержащихся в объеме V_0. Продифференцируем левую и правую части (2.2.14) по времени:

$$\dot{m}_c = \frac{S_c \dot{h}}{V_0} - \frac{S_c h \dot{V}_0}{V_0^2} = m_c \frac{\dot{h}}{h} - m_c \dot{\theta}.$$

Проинтегрировав последнее уравнение, получим

$$m_c = m_c^{(1)} \frac{h}{h^{(1)}} \exp(-\theta), \quad m_c^{(1)}, h^{(1)} = \mathrm{const}, \tag{2.2.15}$$

или с учетом (2.2.12) $h = \frac{h^{(1)}}{m^{(1)}} [\beta - (1-\beta)\theta] \exp(\theta)$. Постоянные $h^{(1)}$, $m_c^{(1)}$ обеспечивают «сшивку» первой стадии со второй. Последнее соотношение станет физически более прозрачным, если вспомнить, что усадка $\theta < 0$. Таким образом, процесс консолидации глин на второй стадии определяет величину h и, следовательно, расклинивающее давление как функцию усадки. При этом расклинивающее давление может дать дополнительный добавок к гидростатическому давлению в зависимости от величины усадки. Этот факт может объяснить природу аномально высоких пластовых давлений в глубокозалегающих глиносодержащих резервуарах.

В гидрогеологии хорошо известен факт блочной гетерогенности глинистых пород. Фильтрация и массоперенос при этом протекают по системе «каналов – трещин», доля объема этих ка-

налов (пористость) обычно составляет малую часть общей пористости глинистых пород, а проницаемость весьма высока [8, 32]. На этом основании пористостью «трещин» (т. е. их долей общего объема), по сравнению с пористостью глинистых блоков можно пренебречь, и приходим ко второй стадии консолидации глинистых пород в нашей модели, для которой $m \approx m_c$, и, следовательно, к соотношениям (2.2.13) – (2.2.15).

Глинистые блоки воспринимают часть горного давления в соответствии с соотношениями (2.2.13) – (2.2.15), и можно, таким образом, рассчитать водоотдачу, усадку и напряженно-деформированное состояние пласта глинистых пород с блочно-гетерогенной структурой. Интересен при этом тот факт, что не возникает необходимости использовать конкретный вид обменного потока жидкости между «блоками» и «трещинами», поскольку в итоговые соотношения он явно не входит. Особо следует оговорить закон фильтрации в такой среде. Согласно [2] фильтрация в слабопроницаемых глинистых породах описывается законом с начальным градиентом. Кроме того, коэффициент фильтрации для глинистых пород с блочно-гетерогенной структурой, как и в общем случае трещиноватых пород, зависит от параметров системы трещин, главным образом от раскрытия трещины и среднего расстояния между трещинами. Очевидно, что этот вопрос требует дополнительного изучения, поэтому на данном этапе воспользуемся экспериментальными данными по закону фильтрации в глинистых породах с блочно-гетерогенной

структурой. Подчеркнем, что этот случай наиболее полно отвечает реальным условиям для процессов, протекающих в глинистых породах, поэтому остановимся на нем подробнее.

Работать с уравнениями (2.2.13) – (2.2.15) сложно, однако их можно упростить. Действительно, согласно [3] функция П(h) при постоянной концентрации порового раствора имеет вид степенной функции типа a / h^n; a, n = const. Ограничившись случаем малых усадок, можно легко получить для П с учетом (2.2.15) выражение $\Pi = \varepsilon(\theta - \theta_0)$, где θ_0 отвечает усадке, при которой $m = 0$. Тогда (2.2.13) примет вид

$$-(\sigma^f - \sigma_0^f) = (\lambda + \varepsilon_1)\theta - \nu\sqrt{J_2'}, \quad T_{ij} = \left(2\mu - \nu\theta/\sqrt{J_2'}\right)\varepsilon_{ij}'. \quad (2.2.16)$$

Здесь $\sigma^f \geq \sigma_0^f$, постоянную σ_0^f можно трактовать как давление набухания для глин, ε_1 – «физико-химическая» часть упругой константы. Таким образом, с определенными оговорками можно сказать, что в глинах с точностью до констант (с точностью до давления набухания) работает известная эмпирическая схема М. С. Хантуша [41], однако ее использование всякий раз будет требовать уточнения согласно соотношениям (2.2.16).

ГЛАВА 3. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН И ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Реологию глин исследуем на примере одномерной задачи об усадке глинистого слоя под действием постоянной внешней нагрузки G.

Из (2.2.1), (2.2.2), (2.2.6) и закона Дарси получим для первой стадии процесса отжатия воды

$$\sigma^f - p = G, \quad \frac{\partial q}{\partial z} + \dot{\theta} = 0, \quad \sigma^f = \lambda\theta, \quad q = -\frac{k}{\eta}\frac{\partial p}{\partial z}. \qquad (2.3.1.)$$

Система (2.3.1) легко сводится к уравнению

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\eta}\frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial\theta}{\partial z}\right).$$

Из первого и третьего уравнений системы (2.3.1) следует, что такое же уравнение выполняется и для давления p, поэтому последнее уравнение будем в дальнейшем называть уравнением пьезопроводности. Для его решения надо задать функцию $k(\theta)$. Обычно в этих целях используют известную эмпирическую зависимость Арчи [8]:

$$k = A\exp(n\ln 10/0{,}03), \quad A = \text{const}, \qquad (2.3.2)$$

где $n = m_c + m$ есть пористость глин, связанная с усадкой θ соотношением

$$n = \beta - \theta(1-\beta) = \beta_0,$$

следующим из (2.2.4) и (2.2.5). Очевидно, что, удержав лишь первый член разложения по θ, можно записать $k = k_0 - \alpha\theta$, $\alpha = \mathrm{const}$. Тогда, обозначив $1 - \alpha\theta / k_0 = \varphi$ и считая, что $\alpha\theta / k_0 \ll 1$, получим для φ уравнение пьезопроводности

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}, \quad \chi = \frac{k}{\eta\lambda}, \tag{2.3.3}$$

в котором параметр χ можно рассматривать как эффективный коэффициент пьезопроводности [3]. Очевидно, что в силу линейной связи φ, θ и p такое же уравнение, как уже отмечалось выше, можно записать и для усадки θ, и для давления в жидкости p.

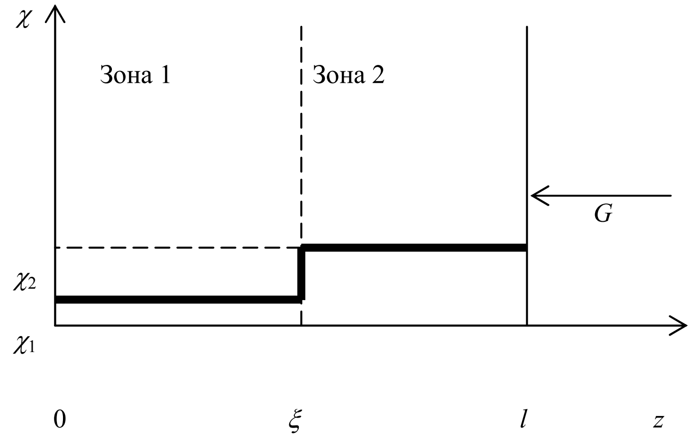


Рис. 7. Образование двух зон усадки с разными значениями пьезопроводности и подвижной границей между ними

Если за счет выбора граничного условия на открытом конце слоя значение давления p таково, что усадка θ больше, чем допускается на первой стадии, то образуется зона, в которой первое и третье уравнения в (2.3.1) должны быть заменены более сложными в соответствии с (2.2.2), (2.2.8) и (2.2.9). Однако, проведя линеаризацию функции перед $\partial\theta / \partial z$, получим уравнение, аналогичное (2.3.3), с той лишь разницей, что в нем фигурирует другой коэффициент χ. Таким образом, в нашем случае задача об отжатии воды из глинистого слоя свелась к известной задаче Н. Н. Веригина [5]. Процесс усадки глины и отжима воды протекает в двух зонах – «быстрой» и «медленной», с разными коэффициентами χ_1 и χ_2. Когда усадка в «быстрой» зоне достигает некоторого значения θ_0 (которое определяется из (2.2.8) и (2.2.9) при $m=0$), коэффициент χ_2 «быстрой» зоны скачком принимает значение χ_1 в «медленной» зоне, таким образом, граница между двумя зонами подвижная (рис. 7).

Запишем эту задачу подробнее. Процесс усадки описывается уравнением (2.3.3), записанным для двух зон. Движение границы между зонами определяется из условия равенства фильтрационных расходов. Таким образом, для первой и второй зон имеем

$$\begin{aligned} &\frac{\partial\theta_1}{\partial t} = \chi_1 \frac{\partial^2\theta_1}{\partial z^2}, \quad 0 \le z < \xi, \\ &\frac{\partial\theta_2}{\partial t} = \chi_2 \frac{\partial^2\theta_2}{\partial z^2}, \quad \xi < z \le l, \end{aligned} \qquad (2.3.4)$$

где θ_1, θ_2 – усадки в первой и второй зонах соответственно, ξ – граница контакта двух зон. Для $0 < t < \tau$, где τ – время формирования полной усадки, имеем следующие граничные условия:

$$\theta_1(z=0)=\theta_{\max}, \quad \theta_2(z=l)=0. \qquad (2.3.5)$$

На границе контакта двух зон выполняются условия

$$\theta_1(\xi)=\theta_2(\xi)=\theta_0, \quad \theta_0 = \text{const}, \quad \chi_1\frac{\partial\theta_1}{\partial z}(\xi)=\chi_2\frac{\partial\theta_2}{\partial z}(\xi). \qquad (2.3.6)$$

Точные решения задачи (2.3.4) – (2.3.6) не известны, поэтому можно говорить только о приближенных решениях. Перспективным здесь представляется метод интегральных соотношений [34]. Другим упрощением является использование вместо второго уравнения (2.3.4) более простого уравнения $\partial^2\theta/\partial z^2=0$ в силу того, что процесс в первой («медленной») зоне протекает гораздо медленнее, и за это время во второй зоне имеем стационар. В этом случае задача (2.3.4) – (2.3.6) легко решается с использованием функции erf [14].

Самым простым интегральным соотношением, которое может быть использовано для решения задачи, являются условие постоянства давления в первой зоне и линейная зависимость во второй. Таким образом, давление во второй зоне постоянно и равно G, а давление в первой зоне линейно зависит от z. Тогда условие (2.3.6) примет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = k_1 \frac{G - p}{\xi}, \qquad (2.3.7)$$

где через p для простоты обозначено давление при $z = 0$. В этом случае численное решение было найдено в [18]. Интересно отметить, что вид зависимости (2.3.7) приводится в [18] фактически без обоснования, он просто угадан авторами. Таким образом, в настоящей работе в том числе обоснована и допустимость принятия зависимости вида (2.3.7), использованной авторами в [18].

Обратимся к другому приближению процесса, которое, тем не менее, позволяет выявить и исследовать ряд его физически важных особенностей. Пренебрежем фильтрацией между глинистыми частицами после достижения усадкой значения θ_0. Таким образом, θ_0 есть предельное значение усадки. Отметим, что этот случай также описывается системой (2.3.4), но с одной оговоркой.

Давление воды в глине не падает до нуля при достижении $\theta = \theta_0$, а становится равным некоторому постоянному значению p_0, которое можно рассматривать как взятое с обратным знаком предельное напряжение течения [35]. Значение θ_0 определяется независимо из формул (2.2.4) и (2.2.5), и первое уравнение (2.3.1) примет вид $\lambda\theta_0 - p_0 = G$. Оно содержит две эмпирических постоянных λ и p_0, таким образом, может использоваться для определения одной из них по известной другой. В такой постановке задача (2.3.4), с учетом сделанной оговорки относительно p_0, явля-

ется классической одномерной задачей фильтрационной консолидации грунтов, и ее решения хорошо изучены [49]. Воспользуемся полученной в [49] зависимостью для усадки слоя грунта толщиной *l*:

$$\theta \approx \theta_{fin}(1 - 8\pi^{-2}e^{-N}), \quad N = \frac{\pi\chi}{4l^2 t},$$

где θ_{fin} – окончательная усадка. В нашем случае $\theta_{fin} = \theta_0$. Продифференцируем последнее соотношение по *t*:

$$\dot{\theta} = \frac{2\chi\theta_0}{\pi l^2} = \frac{2\chi}{\pi l^2 \lambda}\left(G - G_0\right). \tag{2.3.8}$$

Здесь введено обозначение $G_0 = -p_0$, отвечающее соглашению о законах напряжения в механике сплошных сред. Закон (2.3.8) – закон течения с предельным напряжением сдвига (тело Бингама). Этот закон как предельный случай описывает реологию глин, наблюдаемую в опытах [35]. Таким образом, следуя развиваемой выше модели, удается получить теорию реологических свойств глин, согласующуюся с опытом.

При моделирование водоотдачи глинистого слоя в случае водозабора из нижележащего высокопроницаемого водоносного пласта часто используется схема (гипотеза) М. С. Хантуша, в которой предполагается, что фильтрация в глинистом и высокопроницаемом слое подчиняется уравнениям пьезопроводности с разными коэффициентами, причем фильтрация в глинистом слое происходит субвертикально [41]. Известны многочисленные при-

ближения этой схемы. Развиваемый в настоящем разделе метод описания процесса фильтрации в глинистом слое позволяет дать строгое физическое обоснование схемы М. С. Хантуша и определить границы ее применимости.

Действительно, как отмечалось выше, уравнения, описывающие процесс водоотдачи глинистого слоя, при определенных допущениях могут быть сведены к уравнению пьезороводности для давления в слое. Если рассматривать водоотдачу глинистого слоя до момента достижения усадкой слоя предельного значения, которое допустимо согласно (2.3.8), то можно со сделанными выше оговорками использовать схему М. С. Хантуша. Для более глубокой выработки глинистого слоя, или для получения более точных решений уравнений, описывающих процесс водоотдачи, использовать названную схему нельзя. В этом случае более рационально использовать приближенные решения системы уравнений (2.3.4) – (2.3.6).

Мы уже говорили о том, что имеются решения этих уравнений для простейшей формы профиля давления [18]. В этой работе приводится также и асимптотика для режима развития усадки грунта под действием его веса при водозаборе из высокопроницаемого пласта. Другим примером расчета режима водоотдачи глинистого слоя и просадок поверхности глинистого слоя являются результаты, полученные в работе [48]. В ней показано, что в приближении локального равновесия по глинистому слою задача отжима воды из глинистого слоя в простейшем случае сводится к

задаче М. С. Хантуша, а коэффициенты могут быть идентифицированы из опыта, проведенного на реальном объекте.

ГЛАВА 4. ДИФФУЗИЯ В ГЛИНАХ

Рассмотрим процесс диффузии в глинах на первой стадии их консолидации, т. е. до момента, когда $m = 0$. Будем для простоты предполагать, что диффундирующий раствор содержит катионы того же сорта, что и катионы обменного комплекса глины, так что реакций ионного обмена не происходит. Будем также предполагать, что в каждой точке среды мгновенно устанавливается равновесие между раствором в транспортных порах и раствором между глинистыми частицами (его параметры будем отмечать чертой сверху). Таким образом, будем последовательно строить модель диффузии в глинах в приближении локального равновесия.

Условиями химического равновесия катионов (индекс 1) и анионов (индекс 2) двух растворов является равенство химических потенциалов, т. е. первые два уравнения системы (2.1.3) $\overline{\mu_1} = \mu_1$, $\overline{\mu_2} = \mu_2$, где

$$\begin{aligned} &\overline{\mu_1} = \mu_1^0 + RT\ln\overline{C_1} + ez_1\overline{\varphi}, \quad \overline{\mu_2} = \mu_2^0 + RT\ln\overline{C_2} + ez_2\overline{\varphi}, \\ &\mu_1 = \mu_1^0 + RT\ln C_1 + ez_1\varphi, \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln C_2 + ez_2\varphi. \end{aligned} \tag{2.4.1}$$

Здесь индексом «0» отмечены стандартные значения химических потенциалов катионов и анионов, z_1 и z_2 – валентности катионов и анионов соответственно, e – заряд электрона, φ – электрический потенциал раствора. Будем считать, что в растворе, находящемся в транспортных порах, $\varphi = 0$, а в растворе, находящемся между глинистыми частицами, потенциал $\varphi \neq 0$, поскольку он определяется обменными катионами глины. Далее, пусть $z_1 = 1$, $z_2 = -1$ (бинарный 1-1 электролит). Тогда, сложив первое уравнение (2.4.1) со вторым, получим уравнение $\overline{C_1}\,\overline{C_2} = C_1 C_2$, которое представляет собой, как уже отмечалось в главе 1 второго раздела (формула (2.1.6)), известное условие доннановского равновесия. Его еще нужно дополнить условиями электронейтральности в растворе, находящемся в транспортных порах

$$C_1 = C_2 = C, \tag{2.4.2}$$

и совершенно аналогично условию (2.1.4) в растворе между глинистыми частицами $\overline{C_1} - \overline{C_2} = 2q/h$. Здесь, как и прежде, q – поверхностная концентрация обменных катионов в глине (в предположении, что они полностью диссоциируют). Из [63] имеем $h/d_0 \approx 1/\sqrt{C}$, где d_0 – эффективная толщина глинистой частицы (≈ 1 нм), C измеряется в моль/л. Тогда для пористости глин имеем очевидное уравнение

$$m_c = hS_c/(2V_0) = \alpha h S_0/(2V_0).$$

Здесь S_c – площадь поверхности глинистых частиц в объеме V_0, α – доля глины в породе, $S_c = \alpha S_0$. Приняв для $S_0 V_0^{-1} \approx 2 \cdot 10^9$ м $^{-1}$ [13, 32], получим в выбранной системе единиц $m_c \approx \alpha / \sqrt{C}$. Решив уравнения (2.4.1), (2.1.4) и (2.1.6) относительно концентраций в растворе между глинистыми частицами, получим уравнения (2.1.5)

$$\overline{C_1} = \frac{q}{h} + \sqrt{\frac{q^2}{h^2} + C^2}, \quad \overline{C_2} = -\frac{q}{h} + \sqrt{\frac{q^2}{h^2} + C^2}$$

или, в нашей системе единиц,

$$\overline{C_1} = \sqrt{C} + \sqrt{C + C^2}, \quad \overline{C_2} = -\sqrt{C} + \sqrt{C + C^2}. \qquad (2.4.3)$$

Для диффузии в объеме транспортных пор имеем уравнение

$$\frac{\partial (mC_i)}{\partial t} + J_i = \frac{\partial}{\partial x}\left(mD \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad i = 1,2,$$

где J_i – обменный поток «пора – глина». Для диффузии по объему, занятому водой между глинистыми частицами (объему глины), имеем

$$\frac{\partial (m_c \overline{C_i})}{\partial t} = J_i + \frac{\partial}{\partial x}\left[m_c D \left(\frac{\partial \overline{C_i}}{\partial x} + \frac{z_i \overline{C_i} F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right].$$

Сложив последние два уравнения, получим уравнение диффузии в глинистых породах

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(mC_i + m_c\overline{C_i}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left[mD\frac{\partial C_i}{\partial x} + m_c D\left(\frac{\partial \overline{C_i}}{\partial x} + \frac{z_i \overline{C_i} F}{RT}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right]. \qquad (2.4.4)$$

Правая часть (2.4.4) имеет необычный вид в силу выполнения для диффузии в электрически активной среде закона Нернста – Эйнштейна [16]

$$j_i = -D_i\left(\frac{\partial \overline{C_i}}{\partial x} + \frac{z_i \overline{C_i} F}{RT}\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right),\ i{=}1,\ 2,$$

причем дополнительно выполняются еще два условия $m_c \sum_i z_i \overline{C_i} = \alpha q S_0$, $\sum_i z_i j_i = 0$, i=1, 2.

Первое из них обеспечивает электронейтральность раствора между глинистыми частицами (по сути, оно эквивалентно условию (2.1.4)), а второе обеспечивает нулевой общий электрический ток при диффузии [16]. Из второго соотношения получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{RT}{F}\frac{z_1 D_1(\partial \overline{C}_1 / \partial x) + z_2 D_2(\partial \overline{C}_2 / \partial x)}{z_1^2 D_1 \overline{C}_1 + z_2^2 D_2 \overline{C}_2}.$$

Далее, положим $D_1 = D_2 = D$, $z_1 = +1$, $z_2 = -1$ и с учетом (2.1.6) имеем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{RT}{F}\frac{\partial \overline{C}_1 / \partial x - \partial \overline{C}_2 / \partial x}{\overline{C}_1 + \overline{C}_2} = -\frac{RT}{F}\frac{\partial C / \partial x}{2\sqrt{C}\sqrt{C + C^2}}.$$

Подставив последнее соотношение в (2.4.4), получим уравнение диффузии в глинах в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(mc + m_c\sqrt{C + C^2}\right) = D\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(m + m_c\frac{\sqrt{C}}{\sqrt{C+1}}\right)\frac{\partial C}{\partial x}\right]. \qquad (2.4.5)$$

Найдем теперь закон, описывающий поведение m_c и m в зависимости от нагрузки и концентрации. Выразим пористость m_c через концентрацию C

$$\sqrt{C}V_0 m_c = \alpha S_0 d_0 / 2,$$

или в принятой нами системе единиц $V_0 m_c \sqrt{C} = \alpha$. Поскольку из определения усадки $\dot{\theta} = \mathrm{d}(\ln V_0)/\mathrm{dt}$ следует, что $V_0 = V_0^{(0)}\exp\theta$, то для завершившегося процесса консолидации на первой стадии максимальная усадка равна $\theta_{\max} = G/\lambda$, и из предпоследнего уравнения получим

$$m_c = \frac{\alpha}{V_0^{(0)}\sqrt{C}\exp(G/\lambda)} \approx \frac{\alpha}{V_0^{(0)}\sqrt{C}(1 + G/\lambda)}.$$

Напомним, что m и m_c связаны соотношением (2.2.9). Тогда $m = \beta - m_c - \theta(1-\beta)$. Обозначив $\beta - \theta(1-\beta) = \beta_0$, запишем последнее соотношение в виде $m = \beta_0 - m_c$. Введем еще одно обозначение

$$\frac{\alpha}{V_0^{(0)}\exp(G/\lambda)} = \alpha_0 \qquad (2.4.6)$$

и запишем уравнение (2.4.5) в окончательном виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\beta_0 C - \alpha_0\sqrt{C} + \alpha_0\sqrt{1+C}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left[D\left(\beta_0 - \frac{\alpha_0}{\sqrt{C}} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{1+C}}\right)\frac{\partial C}{\partial x}\right]. \quad (2.4.7)$$

Исследуем стационарную стадию процесса, описываемого уравнением (2.4.7). Нам, таким образом, необходимо проинтегрировать уравнение

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[D\left(\beta_0 - \frac{\alpha_0}{\sqrt{C}} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{1+C}}\right)\frac{\partial C}{\partial x}\right] = 0.$$

Решение последнего есть

$$D\left(\beta_0 C - 2\alpha_0\sqrt{C} + 2\alpha_0\sqrt{1+C}\right) = Qx + Q_0; \; Q, Q_0 = \text{const}.$$

Пусть $0 \le x \le 1$. Тогда из граничных условий следует, что $Q_0 > 0$, $Q < 0$. Найдем вид функции $C(x)$ (или $x(C)$). Для этого найдем точки экстремума решения. Они определятся из уравнения

$$\beta_0 - \frac{\alpha_0}{\sqrt{C}} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{1+C}} = 0. \quad (2.4.8)$$

Один его корень может быть приближенно оценен из условия $C \ll 1$:

$$C_{(1)} \approx \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_0 + \beta_0}\right)^2.$$

Для того чтобы найти другие корни, сделаем замену $C = 1/z^2$. Тогда придем к уравнению

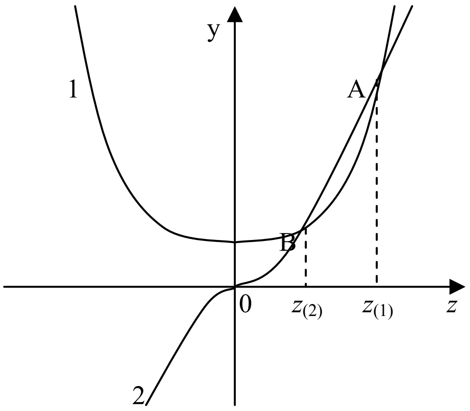


Рис. 8. Корни уравнения (38). Корень z_1 отвечает значению концентрации $C_{(1)}$

$$z^4+\frac{\beta_0^3}{\alpha_0^2}\left(z^2+1\right)=2\frac{\beta_0}{\alpha_0}z\left(z^2+1\right).$$

Его левая часть – четная функция, нигде не равная нулю, а правая – нечетная функция, проходящая через нуль. Один корень мы уже нашли (случай малых C или больших z): $z_{(1)}=1\Big/\sqrt{C_{(1)}}$.

Обозначим

$$y_1=z^4+\frac{\beta_0^2}{\alpha_0^2}(z^2+1),\qquad y_2=2\frac{\beta_0}{\alpha_0}z(z^2+1).$$

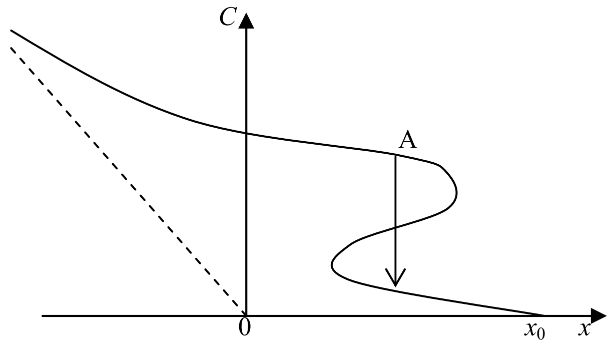


Рис. 9. Кривая изменения концентрации при диффузии в глине со скачком в точке А (точка флокуляции)

Если в точке $z_{(1)}$ наклон кривой y_2 меньше наклона кривой y_1, то при $z < z_{(1)}$ кривая y_2 пройдет выше кривой y_1 до точки $z_{(2)}$, являющейся вторым корнем (2.4.8) (рис. 8). Проверим это.

Выберем реалистичное значение $\beta_0 = 2\alpha_0$. Тогда $y_1' = 132$, $y_2' = 108$, $y_1' > y_2'$, т. е. второй корень существует. Вид функции $C(x)$ приведен на рис. 9. Точка A отвечает скачку с одной устойчивой ветви решения на вторую и является точкой флокуляции [21]. Точка x_0 отвечает $C = 0$. Интересно, что график $C(x)$ при $x \to x_0$ «втыкается» в точку x_0 под нулевым углом, т. к. левая часть (2.4.8) при $C \to 0$ стремится к бесконечности.

Выбор точки А скачка был произведен в соответствии с известным принципом «равных площадей» Максвелла [9, 22]. Физически это означает, что избыток вещества, содержащийся в гребне диффузионной волны справа от скачка, должен уместиться в «пустое пространство» слева от скачка. Тем самым общее количество вещества сохраняется.

Интересен тот факт, что параметр α_0 зависит от нагрузки в соответствии с (2.4.6). Если в (2.4.6) положить $G \to \infty$, то уравнение (2.4.7) примет вид обычного уравнения диффузии

$$\partial C / \partial t = D\, \partial^2 C / \partial x^2.$$

Последний факт очень важен для теоретической минералогии. Физически такой переход отвечает катагенетической трансформации набухающих глин (смектитов) в ненабухающие под воздействием увеличивающегося горного давления, поэтому переход уравнения (2.4.7) в уравнение диффузии представляется естественным и открывает дополнительные возможности в моделировании сложных геологических процессов. Этот факт, помимо выше указанного эффекта возникновения аномально высоких давлений в глинах (см. 2.2), может косвенным образом указывать на еще одну ранее не отмечавшуюся возможность возникновения аномально высоких давлений – переход глинистых минералов одного типа в другой (трансформация глинистых минералов). К этому вопросу мы вернемся в третьей части книги.

ГЛАВА 5. ФИЛЬТРАЦИЯ В ГЛИНАХ

Полученные в предыдущем разделе соотношения оказываются полезными и при анализе влияния на проницаемость глинистых пород различных факторов (концентрация растворов, горное давление и др.). Для этого снова воспользуемся формулой Арчи (2.3.2). В работе [8] приведена еще одна эмпирическая формула – формула Нишиды для проницаемости бентонитовых глин: $k = \exp[(n \ln 10 / 0{,}01 M_p) - 10]$, где M_p – число пластичности. Очевидно, что обе формулы описывают зависимость одного характера, поэтому в дальнейшем будем использовать только формулу Арчи, поскольку полученные результаты легко могут быть переписаны для более сложного случая, описываемого формулой Нишиды.

В обе формулы входит значение пористости пород. Поскольку мы различаем пористость транспортных пор и пористость межслоевых пленок воды, то очевидно, что $n = m_c + m$. Тогда согласно (2.2.9) $n = \beta - \theta(1-\beta) = \beta_0$. Видим, что для того, чтобы получить зависимость проницаемости глинистых пород от концентрации, нужно более детально рассмотреть характер течения по транспортным порам и порам, образованным межслоевым пространством глинистых частиц. Это было сделано автором в работе [47]. Новое, что добавляется к результатам [47], это возможность учесть влияние нагрузки обжатия на вид кривых зави-

симости проницаемости от концентрации через величину n согласно последней формуле.

Поскольку обычно для глинистых пород можно считать, что $m \ll m_c$, то из последней формулы и (2.4.6) получим $n \approx n_0 \exp(-G/\lambda), \quad n_0 = \alpha / \left(V_0^{(0)} \sqrt{C}\right)$. Ясно, что нагрузку G можно выразить через глубину H_z и удельный вес γ_u вышележащих горных пород: $G = \gamma_u H_z$. Тогда n_0 имеет физический смысл пористости данного типа глин на нулевой глубине (у поверхности), и последнее соотношение для n примет вид

$$n \approx n_0 \exp(-\gamma H_z), \quad \gamma = \gamma_u \lambda^{-1}, \qquad (2.5.1)$$

полностью совпадающий с рекомендуемой ([8], с. 118) зависимостью пористости глинистых пород от глубины их залегания.

Глинистые породы вообще и монтмориллонитовые глины в особенности обладают крайне низкой проницаемостью, поэтому даже небольшое их присутствие в породе делает ее слабопроницаемой. Наличие таких пород вносит существенную специфику в моделирование фильтрации подземных флюидов, будь то учет при моделировании геофильтрации субвертикальных перетоков через слабопроницаемый глинистый пропласток (водоупор) или двухфазную фильтрацию в набухающем глиносодержащем коллекторе [40, 41]. Отсюда понятен интерес к изучению проницаемости монтмориллонитовых, т. е. набухающих глин.

Одним из методов такого изучения является математическое моделирование. Основной особенностью при моделировании проницаемости монтмориллонитовых глин является учет их структурных особенностей. Наши соображения о реалистической структуре монтмориллонитовых глин приведены в [46, 47]. Согласно им в простейших случаях структуру монтмориллонитовой глины можно представить как укладку не полностью совмещенных друг с другом листовых плоских частиц, так что при этом образуются щелевидные поры. Будем, опять же для простоты, считать размеры всех частиц одинаковыми. Точное значение расхода через прямоугольную щель под действием градиента давления ∇p есть $Q = \frac{\nabla p}{4\mu} x h^4 f(x)$, где h – полувысота щели, x – отношение полудлины к полувысоте, $f(x)$ – табулированная функция [46].

Общий расход представляет сумму расходов через N щелей, содержащихся в сечении породы:

$$Q = \frac{\nabla p}{4\mu} N x h^4 f(x) = \frac{\nabla p}{4\mu} \frac{S_0 h^2}{4} \frac{4 x h^2 N}{S_0}^4 f(x) = \frac{\nabla p}{16\mu} S_0 m f(x),$$

где $m = 4xh^2 N / S_0$ – пористость (просветность) породы. Отсюда следует выражение для скорости фильтрации

$$w_\phi = Q / S_0 = \frac{f(x) h^2 m}{16\mu} \nabla p$$

и выражение для коэффициента проницаемости

$$k = f(x)h^2 m/(16\mu) = Am, \quad A = f(x)h^2/(16\mu). \qquad (2.5.2)$$

Из формулы (2.5.2) легко заметить, что коэффициент проницаемости линейно зависит от пористости, что вполне согласуется с экспериментальными данными по этому вопросу [26].

Однако описанная выше структурная модель монтмориллонитовой глины слишком упрощенно описывает реальный объект и не учитывает фактор агрегированности частиц глины. Для того чтобы учесть его, представим структуру глины как совокупность агрегатов частиц (и N щелей), соединенных между собой по вышеуказанному принципу, каждый из которых состоит из стольких же микроагрегатов, соединенных аналогично, каждый из которых состоит из стольких же кристаллитов и т. д. [42]. Общий расход при этом

$$Q = \sum_i \frac{\nabla p}{4\mu} N^i_{(i)} x_{(i)} h^4_{(i)} f(x_{(i)}), \qquad (2.5.3)$$

где индексом i отмечены соответствующие параметры на i-м структурном уровне.

Не уменьшая общности, можем считать сечение породы прямоугольником с размерами L и D , т. е. $L\,D = S_0$. Если принять размеры поперечного сечения агрегатов i-го уровня равными l_i и d_i, так что $d_i\, l_i = 2x_{(i)}h_{(i)}$, $d_{(i)} = 2h_{(i)}$, $d_{(i)}$ – степень вскрытости поверхности агрегатов i-го уровня, то

$$N_1 = \frac{LD}{l_1(1+\alpha_1)d_1}, \quad N_2 = \frac{LD}{l_1(1+\alpha_1)d_1} \frac{l_1 d_1}{l_2(1+\alpha_2)d_2} = \frac{LD}{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)},$$

$$N_3 = \frac{LD}{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)(1+\alpha_3)ld}.$$

Тогда скорость фильтрации будет равна

$$w_\phi = \frac{\nabla p}{16\mu}\left(\frac{h_{(i)}^2 f(x_{(i)}}{1+\alpha_i} + \frac{h_{(2)}^2 f(x_{(2)}}{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)} + \frac{h_{(3)}^2 f(x_{(3)}}{(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)(1+\alpha_3)} + \ldots\right). \quad (2.5.4)$$

Очевидно, что пористость, создаваемая частицами первого уровня, $m_1 = 1/(1+\alpha_1)$; второго и первого уровней $m_2 = 1/(1+\alpha_1)(1+\alpha_2)$, и т. д., так что в случае неагрегированной структуры соотношение (2.5.4) переходит в (2.5.2). Формула (2.5.4) носит фрактальный характер. Покажем это.

Допустим для простоты, что $\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_i = \ldots = \alpha.$ Пусть также $LD/l_1d_1 = l_1d_1/l_2d_2 = \ldots = l_id_i/l_{i+1}d_{i+1} = \ldots = U$. Тогда формулу (2.5.3) можно записать в виде

$$Q = \frac{\nabla p}{4\mu}\left(\frac{U}{1+\alpha}x_{(1)}f(x_{(1)}h_{(1)}^4 + \frac{U^2}{(1+\alpha)^2}x_{(2)}f(x_{(2)})h_{(2)}^4 + \ldots\right) =$$

$$= \frac{\nabla p}{4\mu}\sum_i \frac{U'}{(1+\alpha)'}x_{(i)}f(x_{(i)})h_{(i)}^4.$$

Пусть теперь $x = x_{(1)} = x_{(2)} = \ldots$, $h_{(1)} = D/z$, $h_{(2)} = h_{(1)}/z, \ldots$ Тогда

$$Q = \frac{\nabla p}{4\mu}\sum_i \frac{U^i}{(1+\alpha)^i}\frac{D^4}{z^{4i}}x\, f(x\,) = \frac{xf(x)D^4\nabla\rho}{4\mu}\sum_i \frac{U^i}{(1+\alpha)^i z^{4i}}.$$

Учитывая, что $xD^2 = S_0$, запишем для скорости фильтрации

$$w_\phi = \frac{D^2 f(x)}{4\mu} \sum_i \frac{U^i}{(1+\alpha)^i z^{4i}}. \qquad (2.5.5)$$

Таким образом, на n-м шаге имеем n^n щелей, а размерность Хаусдорфа–Безиковича [39] при этом

$$D_s = \frac{\ln U}{\ln(1+\alpha) + 4\ln z}. \qquad (2.5.6)$$

Введем характерный размер на n-м шаге: $\delta = \left[(1+\alpha)z^4\right]^{-n}$. При этом, очевидно,

$$n = -\frac{\ln\delta}{\ln(1+\alpha) + 4\ln z}, \quad U^n = e^{n\ln U} = e^{-D_s \ln\delta} = \delta^{-D_s},$$

$$w_\phi = a\delta^{1-D_s}, \quad \lg w_\phi = (1 - D_s)\lg\delta + \lg a,$$

т. е. график $\lg w_\phi$ от $\lg\delta$ есть прямая с углом наклона $1 - D$. На практике пористость определяют обычно не для массива в целом, а на уровне представительного элемента объема (ПЭО). Для ПЭО в большинстве случаев можно считать $U \approx z^2$ (т. е. сечение – квадрат). Тогда

$$D_s = \frac{2\ln z}{\ln(1+\alpha) + 4\ln z}. \qquad (2.5.7)$$

Поскольку независимо определяемые из опыта значения α равны примерно 0.1 и редко превышают 0.2, то с достаточной точностью для глин можно считать $D_s \approx 1/2$. Полученный результат оказывается очень интересным с точки зрения массопереноса в средах с фрактальной структурой. Процесс тепломассопереноса в такой среде согласно этим представлениям описывается с помощью аппарата дробного дифференцирования, причем степень дробной производной оказывается равной фрактальной соразмерности, т. е. евклидовой размерности минус размерность Хаусдорфа–Безиковича. Очевидно, что степень при учете (2.5.7) для одномерного случая равна 1/2 [39].

Независимо от этих исследований и достаточно давно для так называемых трещиновато-пористых сред [3] было получено, что решение уравнений тепломассопереноса в них описывается дробным интегралом размерности 1/2 [3]. При описании тепломассопереноса в трещиновато-пористой среде обычно предполагают одновременное действие двух механизмов – конвективного (быстрого) по трещинам и диффузионного (медленного) по слабопроницаемым пористым блокам. Часто тепломассоперенос глинистых породах описывают в рамках модели трещиновато-пористой среды. С этой точки зрения результат (2.5.7) является дополнительным подтверждением валидности фрактального подхода к тепломассопереносу в глинистых порах и в средах со сложной структурой в целом [39]. Легко показать [39], что для предфрактала степени N из (2.5.7) следует формула Арчи (2.2.9).

Полученное соотношение (2.5.7) позволяет перейти к следующему этапу решения и найти зависимость проницаемости глины от концентрации фильтрующегося раствора без и при наложении на глину всестороннего обжатия. В первом случае для пористости среды m и коэффициента фильтрации K имеем

$$m = m_p + m_c, \quad m = \text{const}, \tag{2.5.8}$$

$$K = K_p + K_c\,, \tag{2.5.9}$$

где m_p, K_p – соответственно пористость и коэффициент фильтрации межагрегатных поровых каналов, m_c, K_c – пористость и коэффициент фильтрации глины в составе породы. Из [47] для K_p имеем

$$K_p = \alpha(m - m_c)\,. \tag{2.5.10}$$

Рассматривая глину как совокупность параллельных друг другу листовых частиц, с помощью (2.1.4), (2.1.6) и (2.4.1) легко получить для m_c соотношение, которое мы уже вывели в разделе 2.4 для доли объема, занятой водой между глинистыми частицами:

$$m_c = \frac{m_0}{\sqrt{C}}, \quad m_0 = \text{const}. \tag{2.5.11}$$

Здесь m_0 – относительное содержание глинистых частиц в породе. Разница с главой 4 второго раздела книги состоит лишь в использовании другой константы в числителе дроби, что на данный

момент представляется более удобным. Из формулы Чураева–Дерягина [52] имеем

$$\frac{K_c}{K_0}=1-\frac{3B}{(\chi H)^3}\frac{(\chi H-\operatorname{th}\chi H)^2}{(B/2)\left[\operatorname{th}\chi H-(\chi H/\operatorname{ch}^2\chi H)\right]+\chi H(1+k)},\qquad(2.5.12)$$

где K_0 – коэффициент фильтрации при отсутствии электрокинетических эффектов, $B=(1/\eta\lambda)(\varepsilon\psi_s\chi/4\pi)^2$, η – вязкость жидкости, λ – удельная электропроводность раствора, ψ_s – электрический потенциал поверхности глинистых частиц, *ch* и *th* – стандартные обозначения гиперболических косинуса и тангенса соответственно, $1/\chi=(\varepsilon_0 RT/8\pi z^2F^2C)^{1/2}$ – как и прежде, дебаевский радиус экранирования, z – заряд ионов раствора, $k=U_s\sigma_s/[\lambda(H+H_0)]$, σ_s – поверхностная плотность заряда в адсорбционном слое, U_s – подвижность ионов в адсорбционном слое. Часто полагают $U_s\approx 0$, $k_s \ll 1$. Следовательно,

$$\frac{K_c}{K_0}=\frac{5A_1+54C}{9A_1+54C},\qquad A_1=\frac{q^2}{\eta\Lambda_0}.\qquad(2.5.13)$$

Здесь Λ_0 – эквивалентная электропроводность раствора. Исходя из (2.5.11), (2.5.12) и (2.5.13), для коэффициента фильтрации среды получим итоговую зависимость (показана на рис. 10 пунктирной линией). Построенная кривая достаточно хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью Р. Э. Дашко [29]. При анализе полученной зависимости обращает на себя внимание харак-

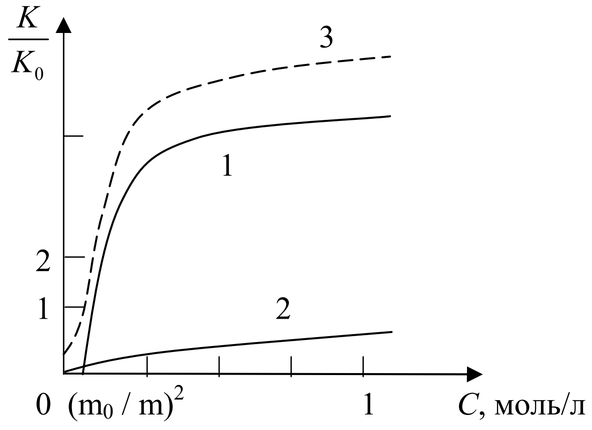


Рис. 10. Зависимость проницаемости глинистых пород от концентрации раствора (без обжатия): 1 – кривая проницаемости межагрегатных пор; 2 – кривая проницаемости глинистой составляющей породы; 3 – кривая суммарной проницаемости породы в целом. Расчеты проводились для $m_0 = 5\%$, $m = 20\%$

терный «провал» в области низких концентраций. Это говорит о низкой проницаемости глин при фильтрации через них слабоминерализованных растворов. При росте концентрации раствора проницаемость также растет. Небольшое отличие в этой области концентраций от данных Р. Э. Дашко можно объяснить тем, что в реальных экспериментах в этой области идет обмен катионов обменного комплекса образца глины на катионы фильтрующегося раствора, что приводит к постепенному падению проницаемости в области низких концентраций.

В случае действия всестороннего обжатия ($\approx 3МПа$ [7]) имеем $\bar{\Phi} = \bar{P} - P \approx 3МПа \gg \Pi(H)$. При этом

$$H = \frac{q}{\sqrt{b^2 + 2bC}}, \qquad b = \frac{\Phi}{2RT}; \tag{2.5.14}$$

$$m_c = \frac{m_0 q}{\sqrt{b^2 + 2bC}}, \qquad K_p = \alpha \left(m - \frac{m_0 q}{\sqrt{b^2 + 2bC}} \right); \tag{2.5.15}$$

$$K_c / K_0 \approx 1. \tag{2.5.16}$$

Итоговая зависимость коэффициента фильтрации среды от концентрации раствора приведена на рис. 11. Полученная кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными В. М. Гольдберга и Н. П. Скворцова [8]. Обращает на себя внимание следующий факт. Вид зависимости проницаемости глинистой породы от концентрации раствора сохраняется (проницаемость растет с ростом концентрации раствора), отличаясь от предыдущего случая лишь поведением при малых концентрациях раствора.

На третьем этапе рассмотрим массоперенос в глинах при фильтрации со скоростью $\vec{V}$. Описание процесса будем проводить в приближении локального доннановского равновесия без учета эффективной диффузии. В случае ненабухающих глин имеем:

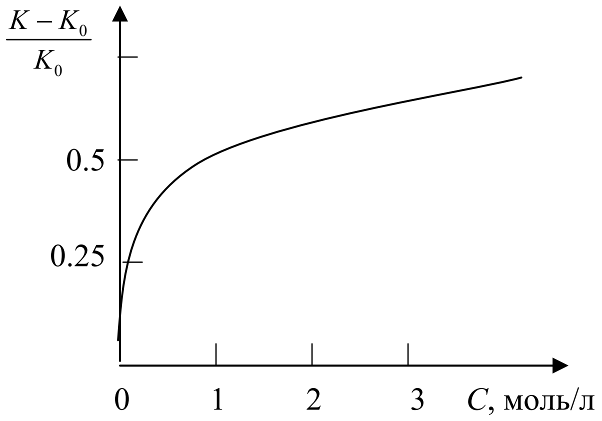


Рис. 11. Зависимость проницаемости глинистых пород от концентрации раствора в условиях всестороннего обжатия

$$m_p\frac{\partial C_1}{\partial t}+\vec{V}\nabla C_1+m_c\frac{\partial \overline{C}_1}{\partial t}=0,\quad m_p\frac{\partial C_2}{\partial t}+\vec{V}\nabla C_2+m_c\frac{\partial \overline{C}_2}{\partial t}=0, \tag{2.5.17}$$

$$\overline{C}_1=e+\sqrt{e^2+C^2},\quad \overline{C}_2=-e+\sqrt{e^2+C^2}.$$

Здесь $e=q/H$, m_p, m_c, H – const, $C_1=C_2=C$, ∇ – оператор градиента. Из (2.5.17) следует

$$m_p\frac{\partial C}{\partial t}+\vec{V}\nabla C+m_c\frac{\partial}{\partial t}\left(\sqrt{e^2+C^2}\right)=0. \tag{2.5.18}$$

По физическому смыслу полученное уравнение является уравнением нелинейной сорбции в процессе переноса примеси в ходе фильтрации раствора.

Для набухающих глинистых пород система уравнений массопереноса для условий $m = m_p + m_c = \text{const}$, $K = \alpha(m - m_c)$, $m_c = m_0 / \sqrt{C}$, $H = 1/\sqrt{C}$ примет вид

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial t}(m_p C_1) + \text{div}(C_1\vec{V}) + \frac{\partial}{\partial t}(m_c \bar{C}_1) = 0,\\
&\frac{\partial}{\partial t}(m_p C_2) + \text{div}(C_2\vec{V}) + \frac{\partial}{\partial t}(m_c \bar{C}_2) = 0,\\
&\bar{C}_1 = \frac{q}{H} + \sqrt{\frac{q^2}{H^2} + C^2}, \quad \bar{C}_2 = -\frac{q}{H} + \sqrt{\frac{q^2}{H^2} + C^2},\\
&C_1 = C_2 = C, \qquad (2.5.19)\\
&\vec{V} = -K\nabla p, \quad \text{div}\vec{V} = 0.
\end{aligned}$$

Из (2.5.19) следует

$$\left(m - \frac{m_0}{2\sqrt{C}} + \frac{m}{2\sqrt{q^2 + C}}\right)\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{V}\nabla C = 0. \qquad (2.5.20)$$

В одномерном случае и для ненабухающих, и для набухающих глин приходим к задаче типа

$$\frac{\partial C}{\partial t} + F'(C)\frac{\partial C}{\partial x} = 0. \qquad (25.21)$$

Эта задача хорошо изучена в подземной гидромеханике [3], ее решение имеет вид

$$x(C,t) = x(C,0) + F'(C)t\,, \qquad (2.5.22)$$

причем в нашем случае всегда $F'' < 0$, что соответствует распаду фронта. Таким образом, при фильтрации растворов через глинистые породы более низкие концентрации двигаются быстрее более высоких (так называемый распадающийся фронт). Это явление действительно наблюдается на практике [29].

Остановимся подробнее на адсорбционном эффекте (2.5.17) и (2.5.19). Для (2.5.17), т. е. для ненабухающих глин, имеем для адсорбционной емкости C_s:

$$C_s = \frac{m_c}{2}(\overline{C}_1 + \overline{C}_2) = m_0\sqrt{e^2 + C^2}\,. \qquad (2.5.23)$$

Для набухающих глин из (2.5.19) имеем

$$C_s = \frac{m_c}{2}(\overline{C}_1 + \overline{C}_2) = m_0\sqrt{q^2 + C}\,. \qquad (2.5.24)$$

Из (2.5.23) следует, что с ростом C в случае ненабухающих глин сорбционная изотерма ведет себя как изотерма Генри с коэффициентом m_0, т. е. аналогично обычной слабопроницаемой пористой среде.

Иное поведение следует из (2.5.24). При больших C сорбционная емкость $C_s \approx m_0\sqrt{C}$, таким образом, наблюдаем «схлопывание» сорбционной емкости набухающих глин с ростом концентрации. Поведение в обоих случаях показано на рис. 12.

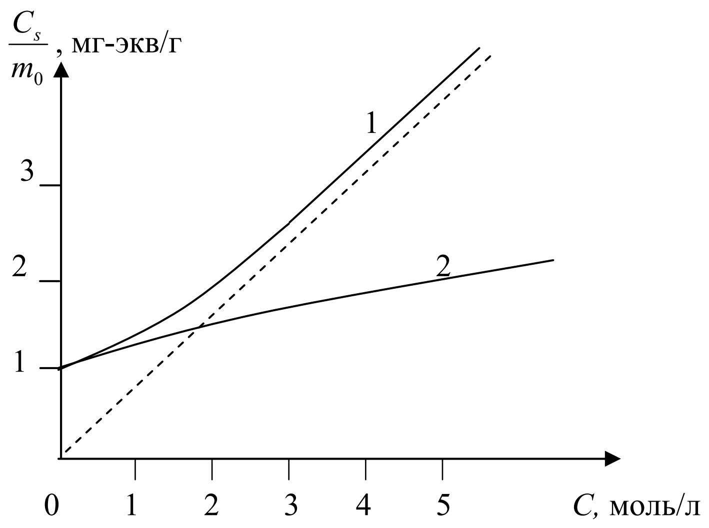


Рис. 12. Зависимость адсорбционной емкости глин от концентрации раствора (q = 1 мг-экв/г)

В заключение остановимся на одной интересной особенности уравнений (2.4.1) и следующих из них условий (2.4.5), записанных для многокомпонентных химически активных смесей.

Легко показать, что условия равновесия вида (2.4.1) и (2.4.5) совместимы с условиями химического равновесия для протекающих реакций, и, таким образом, состав равновесного раствора в глине определяется из химически равновесного состава раствора в транспортных порах через условия доннановского равновесия. Другими словами, в приближении локального равновесия системы вида (2.5.17) и (2.5.19) могут быть записаны и для многокомпонентного химически активного раствора с учетом усло-

вий химического равновесия для протекающих реакций. Покажем это подробнее.

Рассмотрим массоперенос в бипористой среде в случае, когда одна из сред или обе среды обменно активны. Примером таких сред в первую очередь являются глинистые породы, в которых фильтрация протекает по трещинам, где раствор взаимодействует с поровым раствором глинистых агрегатов и блоков. Выше уже говорилось, что глины характеризуются обменной емкостью, сформированной катионами – компенсаторами избыточного электрического заряда (обычно отрицательного) элементарных глинистых частиц или адсорбированных энергетическими центрами поверхности частиц. Предполагая аддитивность вклада электрического поля в химический потенциал i-го компонента раствора, вместо (2.1.6) придем к системе уравнений (индексом c помечены катионы, a – анионы, z_i и z_j – соответствующие валентности):

$$C_{i(c)}^{z_j} C_{j(a)}^{z_i} = \overline{C}_{i(c)}^{z_j} \overline{C}_{j(a)}^{z_i}. \qquad (2.5.25)$$

Уравнения (2.5.25) являются следствием исключения из уравнений (2.4.1) для электрохимического потенциала $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + e z_i \varphi$, где μ_i^0 – стандартный химический потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (°K), φ – потенциал электрического поля. По своему виду они совпадают с общими условиями доннановского равновесия [3].

Замыкает систему уравнений (2.5.25) условие электрической нейтральности системы «глина – поровый раствор»

$$eF\left[\sum_i z_i \overline{C}_{i(c)} - \sum_j z_j \overline{C}_{j(c)}\right] = q\overline{S}\,, \qquad (2.5.26)$$

где F – число Фарадея, q – удельная обменная емкость глины (измеряется в кулонах на квадратный метр), $\overline{S}$ – удельная поверхность глины. При отсутствия набухания система (2.5.25) – (2.5.26) может быть разрешена, и мы также приходим к гомогенному описанию процесса.

Существенным здесь оказывается следующий факт. Можно показать, что уравнения (2.5.25) совместимы с условием равновесия по химическим реакциям, протекающим в обеих средах. В качестве примера рассмотрим две реакции – растворения и комплексообразования.

Реакцию растворения рассмотрим на примере растворения кальцита

$$\mathrm{CaCO_3} \rightleftarrows \mathrm{Ca^{2+}} + \mathrm{CO_3^{2-}}\,, \qquad (2.5.27)$$

характеризующегося условием равновесия

$$C_{\mathrm{Ca^{2+}}} C_{\mathrm{CO_3^{2-}}} = 10^{-8,3}\,. \qquad (2.5.28)$$

Заметим, что условие (2.5.27) в этом случае запишется в виде

$$C_{\mathrm{Ca^{2+}}} C_{\mathrm{CO_3^{2-}}} = \overline{C}_{\mathrm{Ca^{2+}}} \overline{C}_{\mathrm{CO_3^{2-}}}\,. \qquad (2.5.29)$$

Из (2.5.28) и (2.5.29) следует, что равновесия по реакции (2.5.27) в одной из пористых сред (обычно плохо проницаемой) приводит к равновесию и в другой (сообщающейся) среде.

Рассмотрим теперь реакцию комплексообразования

$$\mathrm{Na^{+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows NaSO_4^{-}}. \tag{2.5.30}$$

Уравнение равновесия для этой реакции имеет вид

$$C^0 \Big/ \left(C_{\mathrm{Na}} C_{\mathrm{SO_4^{2-}}} \right) = 10^{-0,6}, \tag{2.5.31}$$

где C^0 – концентрация комплекса $\mathrm{NaSO_4^-}$. Условия (2.5.25) в этом случае примут вид

$$C^2_{\mathrm{Na^+}} C_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = \bar{C}^2_{\mathrm{Na^+}} \bar{C}_{\mathrm{SO_4^{2-}}}, \tag{2.5.32}$$

$$C_{\mathrm{Na^+}} C^0 = \bar{C}_{\mathrm{Na^+}} \bar{C}^0. \tag{2.5.33}$$

Очевидно, что одновременное выполнение условий (2.5.31), (2.5.32) и (2.5.33) означает, что равновесие по реакции (2.5.30) в одной среде приводит к равновесию по этой реакции в другой.

Аналогично можно показать, что условия (2.5.25) совместимы с любой химической реакцией, как гетерогенной, так и гомогенной. Таким образом, процесс массопереноса в глинистых породах можно рассматривать в рамках гомогенной схемы, учитывая для определения потока j_i в уравнениях (1.1.6) – (1.1.12) соотношения (2.5.25) – (2.5.26), позволяющие в рамках гипотезы о локальном равновесии связать концентрации хорошо- и плохопроницаемых сред.

РАЗДЕЛ 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, СВЯЗАННЫХ С ОБРАТНОЙ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ И ДИСПЕРГАЦИЕЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАТНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРГИЛЛИТОВ

В этой и следующей главах пойдет речь о процессах, связанных с переходом глинистых минералов одного типа в другой (трансформацией минералов), а также о последствиях такой трансформации для подземной гидрогеомеханики. Физическая сущность процессов при этом состоит в перестройке как кристаллохимической структуры минерала, так и полей (главным образом электрических), эту структуру формирующих. Подробный расчет таких полей является необычайно сложной задачей и здесь не проводится. Мы пошли по пути построения макромоделей явлений, протекающих при обратной трансформации глинистых минералов, что конечно же является только первым шагом в изучении этого класса явлений.

В глубоких скважинах, вскрывающих осадочные толщи, иногда реализуются негативные явления, связанные с пластами глинистых пород. Так, например, освоение продуктивных кыновских отложениях девона, имеющих широкое площадное распространение на Ромашкинском месторождении нефти (Республика Татарстан), осложняется проявлением специфичных аварийных

ситуаций в нагнетательных скважинах. Особенно характерно это для Сармановской площади, где заводнение коллекторов горизонта $Д_0$ привело за последние 15 лет к ликвидации или переведению на другие горизонты свыше четырех десятков скважин из действующего фонда, что часто приводило и к отрицательным экологическим последствиям. В публикации Г. А. Кринари и соавторов [19], посвященной анализу причин подобных аварий, указаны следующие основные особенности их проявления: выдавливание породы на забой через перфорационные отверстия и прихват подземного оборудования, чаще всего насосно-компрессорных труб; смятие эксплуатационной колонны, иногда с разрывным смещением – срезанием, которые возникают не сразу, а спустя несколько лет (обычно 4 – 6) после начала нагнетания слабоминерализованной воды, – в процессе бурения аварийные интервалы активно не проявляются. Аварии происходят, как правило, вблизи интервала перфорации; – породы, выдавленные через перфорацию на забой, представлены как глинистыми, так и алевролитовыми разностями.

Приведенные данные, как и рассмотренный ниже экспериментальный материал, плохо согласуются с широко распространённой концепцией, по которой все подобные явления, включая и прихват инструмента в процессе бурения, объясняются эффектом набухания глинистой составляющей пород при смене гидрохимического режима пласта [12, 40]. В [19] была предложена другая концепция, согласно которой причина разрушения связывается с

изменением реологических свойств аргиллитов: закачка в пласт пресной воды ведет к понижению концентрации порового раствора глины, последняя теряет свои пластичные свойства (в частности, это ведет к снижению предельного градиента сдвига) и передает часть горного давления на эксплуатационную колонну [19]. Однако количественные оценки, выполненные на базе этой модели, позволяют говорить для колонны о нагрузках, не превышающих горного давления. Как показывают многочисленные полевые данные [19], этих давлений явно не достаточно, чтобы привести к столь серьезным последствиям. В настоящем разделе дана более строгая физическая аргументация указанной концепции, рассматрены области её возможного применения и предложены модель процесса, позволяющая объяснить характерные особенности протекания наблюдаемых явлений.

Ниже приводятся экспериментальные данные, полученные Г. А. Кринари [20]. Делается это для того, чтобы пояснить физическую сущность тех процессов, которые будут объектом изучения и моделирования в третьей главе. Объектом исследований послужил керновый материал и образцы пород, выдавленных на забои скважин в аварийных ситуациях. Специфика задачи потребовала применения специальных методов рентгеновской дифрактометрии, соответствующей аппаратуры и компьютерной системы обработки экспериментальных данных, созданных ранее на кафедре минералогии Казанского государственного университета [7]. Все съёмки проводилась на ориентированных препаратах из

фракции менее 2,5 мкм, выделенной по стандартной методике. Дифрактограммы базальных отражений регистрировались в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний в интервале от 0,02 до 0,42 1/Å, с шагом 0,008 1/Å. Съемка осуществлялась в режиме многократного накопления спектра, что позволило надежно идентифицировать кристаллические фазы с концентрацией, не превышающей 0,1%.

Для установления политипии слоистых силикатов использовался метод сканирования обратного пространства текстур. Основная идея метода базируется на том, что способность глинистых частиц образовывать текстуры не подавляется, а максимально используется. В аксиальной текстуре узлы обратной решетки общего положения представляют собой сегменты, которым в плоском сечении, задаваемом геометрией рентгеновского гониомера, соответствуют дуги, локализованные вдоль прямых, параллельных оси текстуры – кристаллографической оси C*. Совокупность узлов, принадлежащих одной прямой, относится к определенной кристаллографической зоне, а расстояние в обратном пространстве от оси текстуры до этой прямой есть координата зоны Bhk [20], имеющая размерность 1/Å.

Наибольший практический интерес представляли зоны 11L - 02L и 13L-20L. В процессе съемки осуществлялось сканирование с постоянным шагом обратного пространства объекта вдоль определенного направления «X», параллельного оси C* и проходящего через область локализации узлов требуемой зоны. Вы-

бранные из практических соображений значения Bhk составляли: 0,2225 1/Å для зоны 11L-02L и 0,3720 1/Å для зоны 13L-20L, шаг сканирования – 0,001 1/Å. Величина межплоскостного расстояния *d* (в Å), соответствующая дифракционному максимуму с абсциссой «*X*» в зоне с координатой «*B*», определялась соотношением

$$d = 1 : (B^2 + X^2)^{1/2}.$$

Проведёнными ранее рядом авторов исследованиями было установлено, что глинистые минералы аргиллитов кыновского горизонта Татарстана представлены в основном слюдой (гидрослюдой) и каолинитом, в меньшей степени хлоритом и смешанослойными фазами типа слюда–смектит и слюда–хлорит. Генетическая природа этих минералов специально не рассматривалась, поскольку такой состав достаточно типичен для многих отложений, находящихся на стадии мезо–катагенеза. Характерно, во всяком случае для всех изученных образцов с мест аварий, что концентрация единственной способной к набуханию смектитовой (монтмориллонитовой) компоненты в смешанослойных фазах мала, не превышает 5 – 10% глинистой составляющей породы. Таким образом, сомнительно, чтобы эффект набухания мог вызвать значительные по последствиям разрушения пород или оборудования.

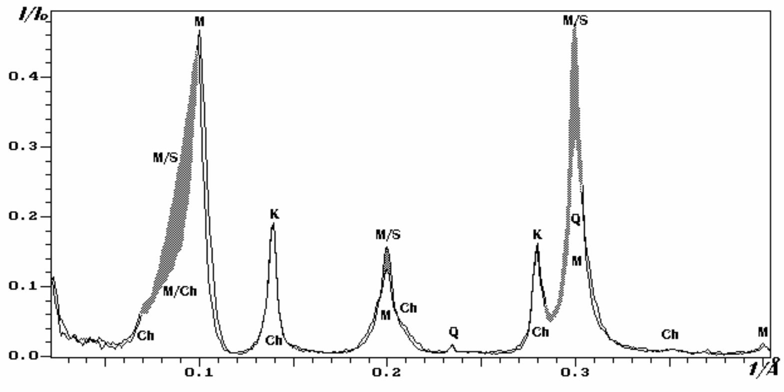


Рис. 13. Наложение пронормированных спектров базальных рефлексов воздушно-сухого и насыщенного этиленгликолем образца пелитовой фракции аргиллита с места аварии в скважине 12130 Сармановской площади. Отражения: M – слюда; K – каолинит; Ch – хлорит; Q – кварц; смешанослойные фазы: M/S – слюда-смектит; M/Ch – слюда-хлорит

Рис. 13 иллюстрирует приведённые к одному вертикальному масштабу дифракционные картины базальных отражений пелитовой фракции воздушно-сухого и насыщенного этиленгликолем образца с места аварии в скважине 12130 Сармановской площади. Зачернённые области отражают вклад в дифракцию разбухающих пакетов. Сопоставление с теоретическими дифрактограммами, рассчитанными по известной методике [20], показывают, что иллит–монтмориллонитовая неупорядоченно смешанослойная система составляет примерно 70% объёма глинистой

фракции и содержит не более 10% лабильных межслоевых промежутков.

Однако в процессе более детального изучения разреза нам удалось выявить в толще кыновских аргиллитов прослои зеленовато-серых, пластичных, легко размокающих в воде пород, главным минералом которых является слабо измененный смектит, что иллюстрирует рис. 14. Причина появления монтмориллонитовой глины на несвойственной ей глубине (свыше 1600 м) установлена по диагностируемым на уровне малых концентраций индикаторным минералам камуфлированной пирокластики [20]. Это крайне неустойчивые в обычном осадочном процессе аллотигенные амфиболы и пироксены, а также клиноптилолит и анальцим, которые часто являются, как и монтмориллонит, типичным продуктом раскристаллизации и преобразования вулканического стекла.

Можно с полной уверенностью утверждать, что в определенные моменты кыновского времени в бассейн поступало значительное количество вулканического пепла, преобразовавшегося в монтмориллонит, который местами сохранился в слабо измененном виде за счет «консервации» в создаваемых им самим непроницаемых участках разреза. Но аварийных ситуаций, аналогичных вышеописанным, в них никогда не возникало, хотя способность к набуханию таких глин значительно выше. Камуфлированная пирокластика обычно фиксируется и в породах, изъятых из колонн аварийных скважин (рис. 15), что позволяет рас-

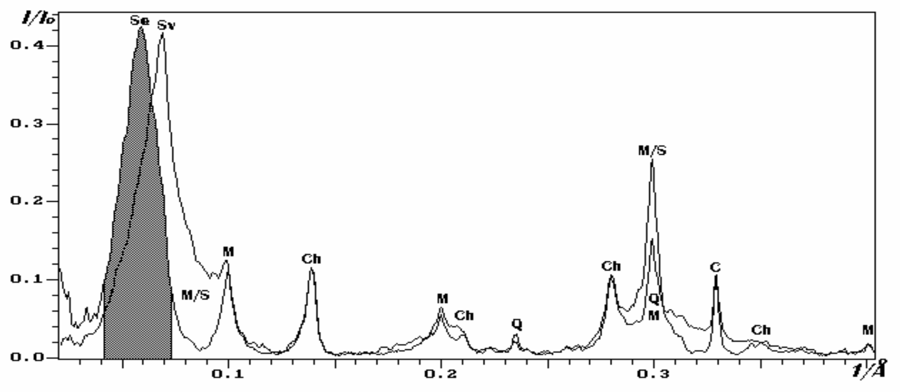


Рис. 14. Наложение пронормированных спектров базальных рефлексов воздушно-сухого и насыщенного этиленгликолем образца пелитовой фракции пластичной глины из керна скважин 22245 Сармановской площади. Отражения: M – слюда; Ch – хлорит; Q – кварц; M/S – смешанослойная фаза слюда-смектит; Se – смектит-этиленгликоль (заштриховано); Sv – смектит воздушно-сухой

сматривать н некоторую часть их слюдистой составляющей как продукт эпигенетического преобразования «пеплового» монтмориллонита. Подтверждением этому служат дифракционные картины небазальных отражений. На рис. 16 приведён представленный в двух вертикальных масштабах дифракционный спектр сканирования зоны 11L – 02L образца, дифрактограмму базальных отражений 00L которого иллюстрирует рис. 13. В начале зоны наблюдается интенсивный широкий максимум с d = 4,5 Å, – так называемая полоса двумерной дифракции 11 – 02, создаваемая

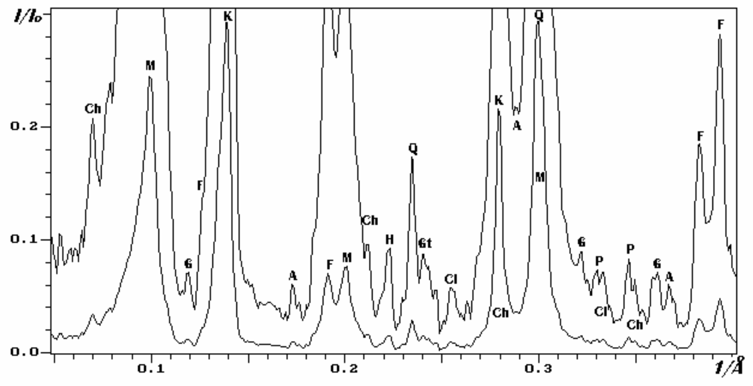


Рис. 15. Представленный в двух вертикальных масштабах дифракционный спектр пелитовой фракции аргиллита с места аварии в скважине 11797 Сармановской площади. Высокочувствительная съемка. Отражения: Ch – хлорит; M – слюда; K – каолинит; G – амфибол; P – пироксен; A – анальцим; Cl – клиноптилонит; H – галлуазит; Gt – гетит; F – βFeOOH

всеми присутствующими слоистыми фазами, обладающими турбостратической, лишенной трёхмерного порядка кристаллической структурой.

Далее фиксируется совокупность отражений 02L – 11L слюды политипа $2M_1$, явно принадлежащая аллотигенному мусковиту. Кроме того, вполне надёжно выделяются рефлексы 021, 11-2, 112, 023 низко-температурного 1M политипа с интенсивностью несколько меньшей, чем отражения мусковита. Отметим,

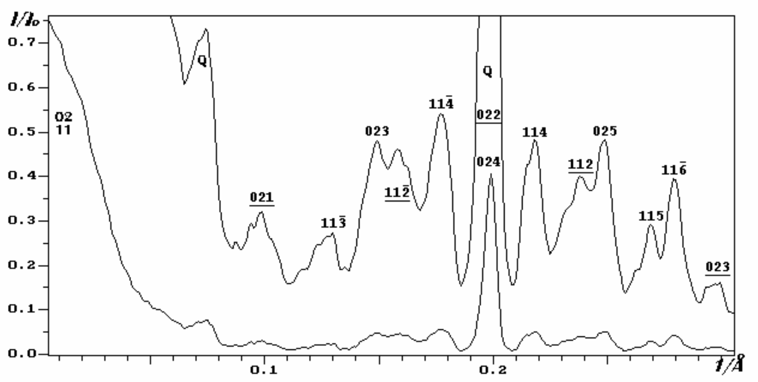


Рис. 16. Дифракционный спектр сканирования зоны 11L – 02L текстуры образца пелитовой фракции аргиллита с места аварии в скважине 12130 Сармановской площади. Рефлексы слюд: политипа $2M_1$ (мусковита) и 1M – символы подчеркнуты; Q – кварц

что дифракционные максимумы этого типа могут создаваться только минералами с вполне упорядоченной трёхмерной структурой – их гасит любая межслоевая неупорядоченность, включая и регулярные дефекты, эквивалентные взаимным смещениям слоёв на ± b/3 [20].

На рис. 17, нижний спектр, приведён фрагмент дифракционной картины сканирования зоны 13L - 20L того же образца. Рефлексы этой зоны мало чувствительны к регулярным дефектам, и общая относительная интенсивность дифракции от 1M политипа здесь существенно выше, чем от мусковита. Следовательно, общая доля привнесённой и устойчивой к техногенным воз-

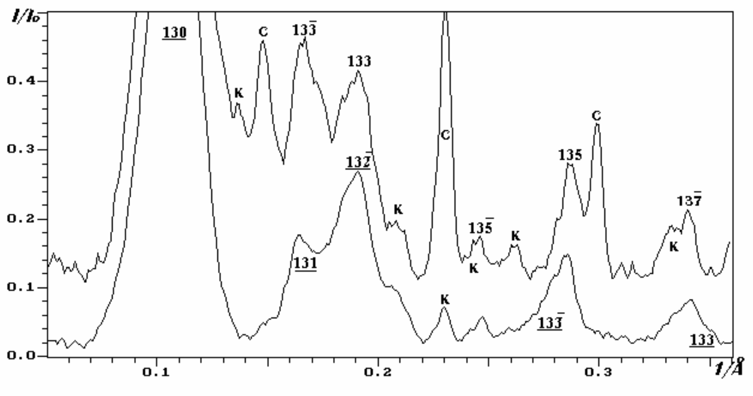


Рис. 17. Сравнение дифракционных спектров сканирования зоны 13L – 20L текстуры образцов пелитовой фракции: аргиллита с места аварии в скважине 12130 (нижний спектр) и пластичной глины из керна скважин 22245 Сармановской площади (верхний спектр). Рефлексы слюд: политипа $2M_1$ (мусковита) и $1M$-$1M_D$ – символы подчеркнуты. Q – кварц; K – каолинит; C – кальцит

действиям кристаллической фазы в слюдистой компоненте коллектора относительно невелика. Преобладают новообразованные, характеризующиеся высокой степенью структурной гетерогенности фазы, что указывает на неполную завершенность эпигенетических процессов. Одна из них имеет вполне совершенную трёхмерную структуру, отвечающую политипу 1M, и даёт небазальные отражения всех зон. Другая также не обладает случайными дефектами, но содержит регулярные межслоевые трансляции. Вторичную природу этих фаз подтверждает верхний спектр на

рис. 17, зарегистрированный при тех же режимах от уже названного образца монтмориллонитовой глины (рис. 14), который почти не содержит отражений однослойного политипа. Очевидно, что именно эти фазы формируют тонкие, порядка нескольких десятков слоёв, но протяженные в плоскости базиса пластины, разделённые между собой смешанослойными образованиями с турбостратической, унаследованной от исходного смектита структурой, содержащей гидратированные межслоевые промежуки [20].

Теперь перейдем к обсуждению физических следствий из вышеизложенных экспериментальных данных. Итак, закачка в подстилающий проницаемый пласт слабо минерализованных поверхностных и технических вод создаёт условия для начала «обратного» преобразования слюдяных пакетов в смектитовые, относящиеся очевидно прежде всего к смешанослойным фазам. Интенсивность и полнота подобной трансформации задаётся, помимо параметров внешней среды, рядом кристаллохимических факторов. Во-первых, наличием в структуре катиона Fe^{2+}, окисление которого снижает слоевой заряд, облегчая удаление межслоевого калия [20]. Во-вторых, реальной структурой самого «исходного» смектита, определяющейся его генетической природой. В частности, слюды, возникшие по монтмориллониту, сформированному при перекристаллизации вулканического пепла, легче приобретают лабильные межслоевые промежутки, поскольку характер распределения катионов и вакансий по октаэдрическим позициям их силикатных слоёв, в отличие от структурно-совершенных

слюд, в значительной мере статистичен. В-третьих, сила межслоевых связей слюд с турбостратической структурой (политип $1M_D$) меньше, чем у трёхмерно упорядоченных политипов, поэтому именно с них в гетерогенных слюдистых фазах должно начинаться формирование смектитовых пакетов.

Все три указанных фактора имеют место в рассматриваемом объекте. Процесс окисления железа поступающим с поверхностными водами свободным кислородом фиксируется появлением в одной из аварийных зон очень редкого в природе и поэтому явно техногенного акаганеита – β-FeOOH, что иллюстрирует рис. 15. Первоисточником железа могло быть не только разложение вулканического стекла основного состава, но и диоктаэдритизация триоктаэдрических слюд. Избыток в системе железа проявился и в кристаллохимическом облике новообразованной 1М слюды (рис. 17): судя по соотношению интенсивностей рефлекса 13-3, частично перекрываемого отражением 135 мусковита, и рефлекса 13-2, её диоктаэдрические сетки содержат существенную изоморфную примесь Fe^{2+}, что подтверждается и данными ЯГР спектроскопии. Таким образом, механизм явления может быть представлен следующей схемой. Поверхностная гидрокарбонатно-кальциевая вода с минерализацией порядка 50 мг/ литр при закачке через перфорационные отверстия в проницаемый песчаник (в данном случае – продуктивный пласт $Д_0$) проникает за счет затрубной циркуляциии в пласт перекрывающего аргиллита мощностью порядка 8 – 12 метров (рис. 18).

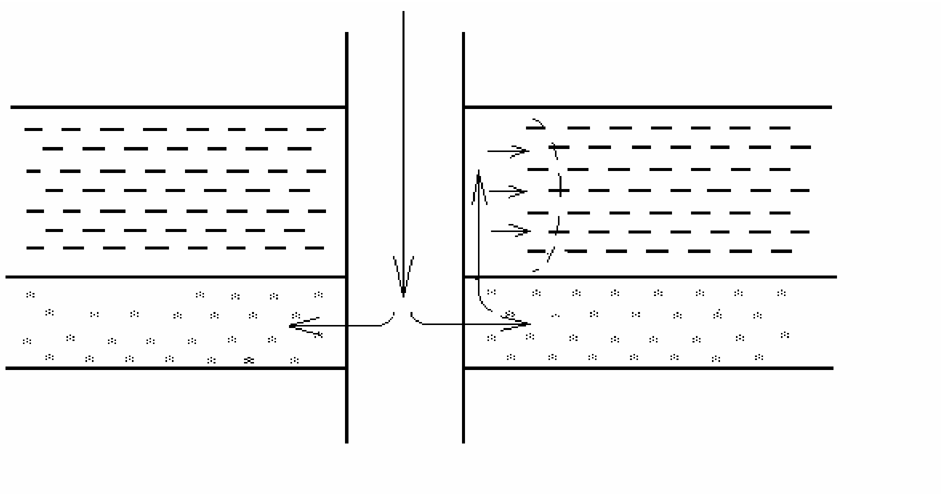


Рис. 18. Схема возникновения аварий за счет проникновения в аргиллит пресных поверхностных вод из проницаемого пласта путем диффузии, затрубной циркуляции и фильтрации при наличии процесса минеральных преобразований

Диффузия в гидратированные межслоевые промежутки смешанослойных фаз создаёт условия для ионного обмена по схеме $K^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ и формирования некоторой новой площади межслоевых промежутков смектитового типа, что стимулируется частичным окислением октаэдрического Fe^{2+}. В связи с тем, что диффузия вдоль поверхности напластования аргиллита идёт значительно быстрее, чем по вертикали, в толще перекрывающего аргиллита, прилегающего к эксплуатационной колонне, начинается формирование плоскопараллельных слоев. Эти слои состоят из текстурированных частиц 1М слюды, разделенных соответст-

венно смектитовым промежутками. Поскольку смектит формируется в объеме, первоначально занятом слюдой, имеющей меньшие значения межслоевого расстояния, то это означает, что вновь сформированные смектитовые слои находятся в условиях значительной деформации, что вызывает возникновение напряжений, нормальных к поверхности этих слоев. С механической точки зрения речь идет о слое горных пород, ослабленном плоской кольцевой трещиной, к берегам которой приложена нормальная нагрузка заданной интенсивности. Согласно задаче о трещине конечной длины [1], напряжения в концах трещины стремятся к бесконечности как $K_I r^{-1/2}$ при $r \to 0$, а коэффициент интенсивности K_I при множителе $r^{-1/2}$ удается точно вычислить [1]. Таким образом, в окрестности конца трещины создаются условия разрушения горной породы и, как следствие, эксплуатационной колонны. Ниже приведена простейшая, но позволяющая производить оценочные расчёты модель, реализующая такие представления.

Покажем теперь, что рассмотренный выше механизм обеспечивает условия, необходимые для разрушения эксплуатационной колонны. Ситуацию, когда новообразованный смектит находится в объеме, первоначально занятым слюдой, и, следовательно, испытывает значительную деформацию, будем моделировать случаем упругого пространства, ослабленного плоской кольцевой трещиной. К берегам трещины при $a \le r \le b$ (a – радиус скважины, b – глубина зоны трансформации) приложена нормальная

равномерно распределенная нагрузка интенсивности q. Введем, следуя [1], функцию $\gamma(r)$, характеризующую вертикальные перемещения точек берегов трещины.

Очевидно, что для глубины зоны трансформации можно принять

$$b - a \approx \sqrt{Dt}\ , \tag{3.1.1}$$

где D – коэффициент диффузии (примерно 10^{-9} м^2/с, t – время процесса (порядка 4 – 6 лет).

Принципиальным для рассматриваемой модели оказывается тот факт, что новообразованные смектитовые слои могут упираться прямо в ствол эксплуатационной колонны, поскольку каналы, по которым проходит затрубная циркуляция, покрывают не всю поверхность колонны. В силу этого в момент, предшествующий разрушению, можно принять для функции $\gamma(r)$:

$$\gamma(a) = \gamma(b) = 0\,. \tag{3.1.2}$$

Такая задача решалась в [1] (с. 99). Для наших целей важна оценка значения коэффициента интенсивности нормальных напряжений K_I при $r=a$. Из [1] имеем

$$K_{Ia} = \frac{2q\sqrt{b}}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{C}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\pi}\ln\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right); \tag{3.1.3}$$

$$K_{Ib} = \frac{2q\sqrt{b}}{\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{C}{\pi}\ln\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right); \tag{3.1.4}$$

$$C = \frac{1}{\pi}\frac{2\arccos\varepsilon + \sqrt{1-\varepsilon^2}\,\ln\left[(1+\varepsilon)(1-\varepsilon)^{-1}\right]}{\arccos\varepsilon + (0{,}3634\varepsilon + 0{,}1715\varepsilon^3 + 0{,}1117\varepsilon^5)\sqrt{1-\varepsilon^2}}; \quad (3.1.5)$$

$$\varepsilon = ab^{-1}. \quad (3.1.6)$$

Проведем численную оценку. Примем a =0,1 м. Тогда из (3.1.1) имеем $b \approx 0{,}5$ м. Оценим теперь значение q. Приняв, согласно [4], что значение d_{001} = 10 Å для слюды и d_{001} = 14 Å для монтмориллонита, получим, что относительная деформация $\lambda \approx 0{,}286\alpha$. Здесь α – относительная доля смешаннослойных минералов (≈70%) в глинистой составляющей (≈15%) породы, так что $\alpha \approx 0{,}1$. Тогда по закону Гука

$$q = E\lambda = 0{,}157 \cdot 10^3 \text{ Мпа}. \quad (3.1.7)$$

Здесь согласно [12, 15] принято E=0,55·10^4 МПа. Теперь можно воспользоваться формулами (3.1.3) – (3.1.6). После подстановки в них соответствующих значений получим

$$K_{Ia} \approx 0{,}175 \cdot 10^3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2} = 175 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}.$$

Полученное оценочное значение K_I при $r = a$ приближенно совпадает или даже превосходит критическое значение K_{Ia} (т. н. вязкость разрушения) для наиболее прочных марок стали (сталь для сосудов высокого давления – K_{Ia}=209 МПа·м$^{1/2}$; высокопрочная легированная сталь – K_{Ia} = 98 МПа·м$^{1/2}$; мартенситно стареющая сталь – K_{Ia} = 76 МПа·м$^{1/2}$; среднеуглеродистая сталь – K_{Ia} = 54 МПа·м$^{1/2}$ [15]). Ясно, что значение K_{Ia}, подсчитанное по

уравнениям (3.1.1) – (3.1.7), дает, скорее всего, максимально возможное значение, и поправки на пластичность материала породы и колонны, а также на значение коэффициента диффузии в межчастичном пространстве приведут к меньшим значениям K_I. Но, тем не менее, полученное значение K_{Ia} позволяет говорить о существенном риске аварии по истечению определенного промежутка времени, согласующегося с реально наблюдаемым эффектом.

Для сравнения оценим максимальное значение давления набухания, когда в пласт попадает слабоминерализованный раствор (примем концентрацию примеси в таком растворе нулевой). Согласно [13] при этом имеем

$$P_{SW} = RTA/H\,, \qquad (3.1.8)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура в °K, A – плотность поверхностного заряда частиц, H – базальное межплоскостное расстояние монтмориллонита, принимаемое равным 15,4 А для двухвалентных катионов в обменном комплексе и 12,4 А – для одновалентных. Приняв A = 10^{-6} моль/м^2, что соответствует значению обменной ёмкости 1,2 мг.экв/г [21], H=1,5 нм, получим из (3.1.8) P_{sw} = 1,7 МПа, или примерно 17 атм. Как видно из полученного результата, это значение намного меньше значения для вычисленного q, поэтому набуханием глины как альтернативным механизмом возникновения аварий можно пренебречь. Отметим, что расчёт проводился для случая, когда порода пред-

ставлена нормально разбухающим монтмориллонитом. Для кыновских аргиллитов, как следует из экспериментальных данных, это давление равно 0,12 атм.

Как следует из приведённых расчётных данных, величина нагрузок на скважинное оборудование, создаваемых имеющим минералогическую природу изменением реологических параметров пласта, может быть вполне достаточной для его механического разрушения. Возникновение аварийных ситуаций, очевидно, может стимулироваться и рядом иных обстоятельств, не зависящих от параметров самого процесса формирования гидратированных прослоев. Полнота и скорость образования реакционной зоны несомненно должны возрастать при наличии затрубной циркуляции закачиваемых вод. Особенно опасно, если циркуляция воды возникла с одной стороны колонны: тогда давление на ствол будет однонаправленным, срезающим.

Таким образом, снижение вероятности возникновения подобных аварийных ситуаций может обеспечиваться, в свете всего вышесказанного, рядом вполне очевидных мероприятий, к сожалению, не всегда просто реализуемых с экономической и технической точек зрения.

Во-первых, это формирование оптимального состава закачиваемых вод, что осуществимо путём смешивания поверхностных и технических вод с добавлением необходимого количества растворимых солей калия. Следует подчеркнуть, что важным здесь является не только концентрация катионов, но и знак Eh –

необходимо сводить к минимуму поступления в пласт свободного кислорода. При использовании технических вод, содержащих сероводород, это условие может выполняться автоматически.

Во-вторых, необходимо предпринимать все меры к предотвращению даже небольшой затрубной циркуляции в аварийно-опасных интервалах. И, наконец, не следует, по возможности, располагать нагнетательные скважины в зонах тектонических нарушений.

Хотя давление, создаваемое эффектом набухания глин, не может приводить к механической деформации подземного оборудования, его иногда вполне достаточно для возникновения осложнений в процессе бурения, особенно при наличии бентонитов пирокластической природы. Так, например, прихваты бурового инструмента часто наблюдались в интервале несолевых прослоев (представлены пластичными глинами, предположительно туфогенными) нижней соленосной толщи Припятского прогиба (Никулинская площадь, скважины №№ 1 – 6, ряд скважин Осташковичского месторождения). Аналогичные явления описаны в ряде работ по Азербайджану и ряду других мест.

Рассмотренный механизм увеличения давления на эксплуатационную колонну в катагенетически изменённых глинистых породах не обязательно должен иметь техногенную природу. Скорее всего он вносит определённый вклад и в ещё одно крайне негативное по возможным последствиям явление – образование зон аномально высоких пластовых давлений. По существующим

представлениям оно связывается с катагенетическим удалением межслоевой воды в гидродинамически изолированную систему. Не ставя под сомнение справедливость такой трактовки, можно добавить, что и в данном случае могло происходить формирование в перекрывающих аргиллитах структур, состоящих из жестких пластин, разделённых гидратированными промежутками и, как следствие, создание дополнительного гидростатического давления за счёт действия рассмотренного выше механизма на воду гидродинамически изолированной системы.

ГЛАВА 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРГАЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ЗАГЛИНИЗИРОВАННЫХ ПЛАСТАХ–КОЛЛЕКТОРАХ

В результате многолетнего опыта разработки крупнейших месторождений нефти в Татарстане и других регионах был обнаружен ряд явлений, трудно объяснимых в рамках традиционных концепций нефтедобычи. Закачка в пласт пресной воды из поверхностных бассейнов часто приводит к снижению скорости фильтрации как в призабойных зонах нагнетательных скважин, так и в пределах всего терригенного коллектора, особенно при его повышенной глинистости. В продуктивной девонской толще Татарстана этот процесс часто приобретает катастрофические масштабы. Установлено, что снижение плотности пластовых вод до 1,09 г/см^3 обычно приводит к тому, что нефтенасыщенный песчаник или алевролит с содержанием глинистой компоненты более 5% практически перестает участвовать в эксплуатации [40]. Аналогичные по своим последствиям, хотя и меньшие по масштабам явления фиксируются на некоторых площадях Западной Сибири.

Исследования, связанные с оценкой характера и масштабов явлений, сопровождающих снижение минерализации пластовых вод в пределах площадей и залежей на территории Татарстана в связи с закачкой в пласт пресных поверхностных вод, были нача-

ты в 1982 году и продолжались все последующие годы. При этом главной причиной снижения фильтрующих свойств нефтяного коллектора первоначально считался эффект набухания глинистого цемента пород, сопровождающего смену гидрохимического режима пласта. Однако проницаемые породы, залегающие на глубинах более 1,7 км, обычно не содержат способного к набуханию монтмориллонита (основной набухающий компонент глин) как самостоятельной фазы. Это противоречие стимулировало поиск иных причин и механизмов негативных эффектов, сопровождающих техногенное изменение гидрохимического режима продуктивных пластов.

В работе [61] доказано, что основным эффектом здесь является преобразование одних глинистых минералов в другие, сопровождающее смену гидрохимического режима пласта при закачке пресных поверхностных вод. Основным методом исследования была рентгеновская дифрактометрия ориентированных препаратов, получаемых путем осаждения минеральных частиц из водной суспензии на поверхность стеклянной пластинки. Визуализация результатов техногенного преобразования минерального состава пород осуществлялась с помощью сканирующего электронного микроскопа HSM-2 «Hitachi». Проводились также обычные кристаллооптические исследования пород в прозрачных шлифах [61]. Особое внимание уделялось в ходе экспериментов образцам пород из скважин, дублирующих нагнетательные, и скважин, уплотняющих эксплуатационную сетку на площадях с

высокой степенью обводнения нефтяных залежей. Главной целью экспериментов было обнаружение вновь образованных глинистых минералов, что и было реализовано при исследованиях образцов из скважин-дублеров, а также доказательство подвижности фундаментальных частиц новообразованной слюды, продемонстрированное путем анализа осадка из отстойников установок по первичной подготовке нефти. Там эти частицы были обнаружены наряду с традиционным составом минералов осадка. Характерной чертой процесса является его неоднородность по разрезу пласта. Исследуемый эффект должен приводить к выносу частиц слюды из центральной зоны пласта и возникновению неоднородности фильтрационных свойств первично однородного пласта. Это и было получено при анализе образцов пород. Более детальное описание проводившихся экспериментальных исследований приведено в [61].

Итак, было доказано, что закачка в пласт слабоминерализованных поверхностных вод приводит к образованию из иллита вторичного смектита (набухающей составляющей глины). Промысловые последствия образования в коллекторе смектитовых (набухающих) фаз нельзя сводить к простому увеличению способности глин к набуханию. Ниже это подтверждается расчетами. Обратная трансформация иллита представляет собой протекающий во времени и объеме коллектора процесс, непосредственно зависящий от режимов нефтедобычи. Поскольку кристаллическое

строение слюд гетерогенно, формирование смектитовых пакетов не может проходить одновременно и равномерно во всем их объеме. В результате формируется система, состоящая из слабо связанных между собой двумерно протяженных слюдяных пластин– фундаментальных частиц, которые разделены между собой областями со смектитоподобной структурой. Внедрение молекул воды во вновь формируемые лабильные межслоевые промежутки смектита создает интенсивные механические напряжения (см. глава 1 третьего раздела). Все это уменьшает связь фундаментальных частиц с твердым скелетом породы. В итоге продукты реакции могут мобилизоваться потоком флюида, образуя подвижную суспензию.

Кристаллохимической особенностью слюд, в отличие от иных минералов, формирующих скелет породы, является наличие высокого отрицательного заряда, распределенного по всему объему силикатного слоя. В гомогенной структуре он компенсируется катионами K^+. Этот заряд создает на поверхности слюдяных частиц отрицательный потенциал, равный в предельном случае, при отсутствии компенсаторов, $4{,}25*10^{-4}$ *e*/нм^2 (где *e* – заряд электрона). Для монтмориллонита его величина обычно не превышает $0{,}8*10^{-4}$ *e*/нм^2. Если смектиты компенсируют свой избыточный заряд любыми гидратированными катионами раствора, что собственно и происходит при формировании лабильных межслоевых промежутков, то для слюд локальная компенсация слоевого заряда возможна только антистоксовскими катионами (K^+,

Rb^+, Cs^+), не имеющими гидратных оболочек. В геологическом масштабе времени при контакте с пластовыми водами поверхности слюдяных частиц практически полностью нейтрализованы процессами хемосорбции. Но при появлении в коллекторе техногенных фаз, имеющих слюдоподобную структуру, их поверхность должна в значительной степени сохранять свой высокий отрицательный потенциал, если нагнетаемая в пласт вода пресная и не содержит антистоксовских катионов.

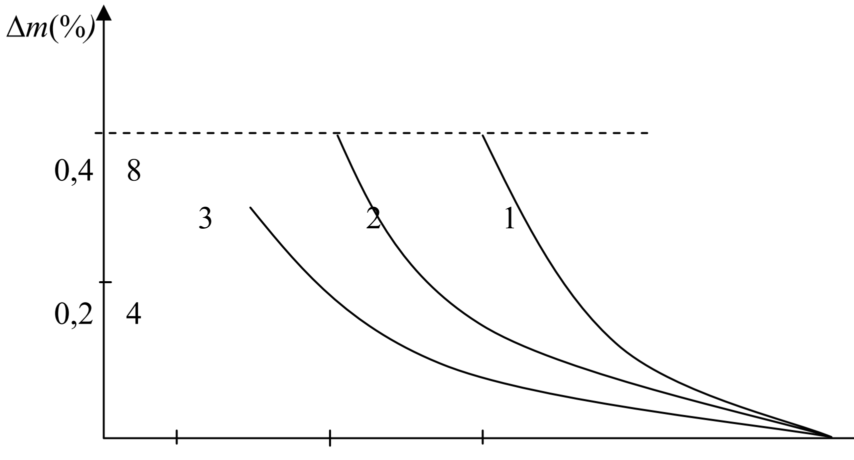
На основе полученных экспериментальных данных можно построить физическую модель и оценить роль каждого из возможных техногенных процессов, снижающих нефтедобычу из продуктивных пластов девона.

Во-первых, следует определить масштабы изменения порового пространства коллекторов вследствие разбухания их глинистой составляющей. Термодинамика монтмориллонитовой глины, или глины, содержащей пакеты смектитового типа, находящейся в контакте с раствором электролита, определяется условиями равновесия частиц глины (2.1.4), (2.1.5), (2.1.11) – (2.1.15). Эти уравнения с учетом соотношения (2.5.8) помогают найти вид зависимости пористости от концентрации раствора в глине.

Расчеты, проведенные согласно полученным формулам, показали незначительное (менее 1%) снижение пористости за счет набухания дополнительной смектитовой составляющей пласта $Д_0$ – $Д_1$. Такие значения не могут объяснить существенные изменения характера фильтрации в пласте. Серьезным фактором

набухание глинистого цемента может быть для некоторых месторождений Западной Сибири, например, продуктивного пласта A_1^{1+2} Нижневартовского свода (Западная Сибирь): общая глинистость 25%, концентрация в ней иллит-смектитовых фаз – 30% при содержании смектитовой составляющей 60 – 80%.

Расчёты дали значение Δm = 7 – 9%, что достаточно близко к характерным величинам 8 – 15% , полученным из анализа промысловых данных [1]. Результаты расчетов графически представлены на рис. 19. Из рисунка видно, что для содержания глинистой составляющей в нашем случае изменения пористости и связанное с этим изменение проницаемости заглинизированных нефтяных пластов–коллекторов – не существенно и, следовательно, не может являться причиной существенного эффекта в масштабах пласта. Таким образом, проведенный оценочный расчет заставляет искать другую причину снижения проницаемости.



0 0,1 0,5 1 C/C_0

Рис. 19. Изменение относительной пористости Δm коллектора за счет снижения минерализации пластовой воды в ходе закачки: 1) при 8%-м содержании смектита в породе (правый вертикальный масштаб); 2) при 0.8%-м и 3) при 0.5%-м содержании смектита в породе (левый вертикальный масштаб). Пунктиром отмечена величина фактического снижения пористости по данным [45] Δm, %

Совершенно другой механизм действует, на наш взгляд, в выше обсуждаемой ситуации. Фундаментальные частицы 1М слюды перемещаются потоком, пока каждая из них не зафиксируется в какой-то точке порового пространства за счёт его геометрической неоднородности. Некоторая их часть, как мы уже знаем, доходит и до эксплуатационных скважин. Тем не менее, в определённом объёме коллектора образуется дополнительная поверхность твёрдой фазы, несущая высокий отрицательный потенциал, не успевающий компенсироваться процессами адсорбции в опреснённых пластовых водах. При фильтрации в такой пористой среде возникает потенциал течения, вызывающий встречный, тормозящий фильтрацию электроосмотический поток. Скорость фильтрации с поправкой на электроосмос описывается уравнением [10, 51]

$$V = -\frac{K\nabla P}{\eta}\left(1-\frac{\varepsilon_0^2\psi_1^2}{2\pi^2\eta K_0 v_0 r_c^2 m}\right). \qquad (3.2.1)$$

Здесь K – проницаемость, ∇P – градиент давления, ε_0 – диэлектрическая постоянная η – вязкость, K_0 – удельная электропроводность жидкости, v_0 – молярный объем воды, r_c – средний радиус пор, m – пористость, ψ_1 – потенциал поверхности, связанный с поверхностной плотностью заряда σ соотношением

$$\sigma = \frac{\varepsilon\chi\psi_1}{4\pi}; \quad \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\iota RT}{8\pi z^2 F^2 C}}. \qquad (3.2.2)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея, C – концентрация раствора.

Удельную электропроводность K_0 и концентрацию раствора C можно считать, в первом приближении, функционально связанными между собой через эквивалентную электропроводность Λ_0 по формуле Аррениуса

$$K_0 = \alpha\Lambda_0 C. \qquad (3.2.3)$$

Тогда уравнения (3.2.1) и (3.2.2) приведутся к виду

$$V = \frac{K\nabla P}{\eta}(1 - a/C^2), \text{ где } a = \frac{RT\sigma^2\iota}{F^2 z^2 \pi\eta\Lambda_0 v_b r_c^2 m}, \qquad (3.2.4)$$

и можно рассчитать относительное снижение проницаемости K/K_c, где K_c – проницаемость при данной концентрации C, K – исходная проницаемость, от степени опреснения пластовых вод C/C_{max} , где за C_{max} принимается та критическая концентрация,

для которой при данных параметрах фильтрация полностью прекращается. Очевидно, что условием этого является равенство

$$a / C^2 = 1. \qquad (3.2.5)$$

Более осторожные оценки [2, 3] позволяют говорить по крайней мере о 50%–м снижении фильтрации в этом случае. Для оценки величины эффекта примем разумные для девонских песчаников значения параметров: объёмная глинистость – 5% , содержание в глинистой фракции, включая смешанослойные фазы, слюдяной компоненты политипа 1М – 30% , из которой 2/3 оказались мобилизованными потоком в виде пластин размером 5×200 нм и заблокированными в поровом пространстве коллектора. Пористость породы 20%, удельная поверхность 10^5 м$^{-1}$. Начальная солёность пластовых вод принималась соответствующей удельной проводимости 7 ом$^{-1}$ м$^{-1}$. Результаты расчётов, выполненных при указанных параметрах и табличных значениях констант, приведены на рис. 20.

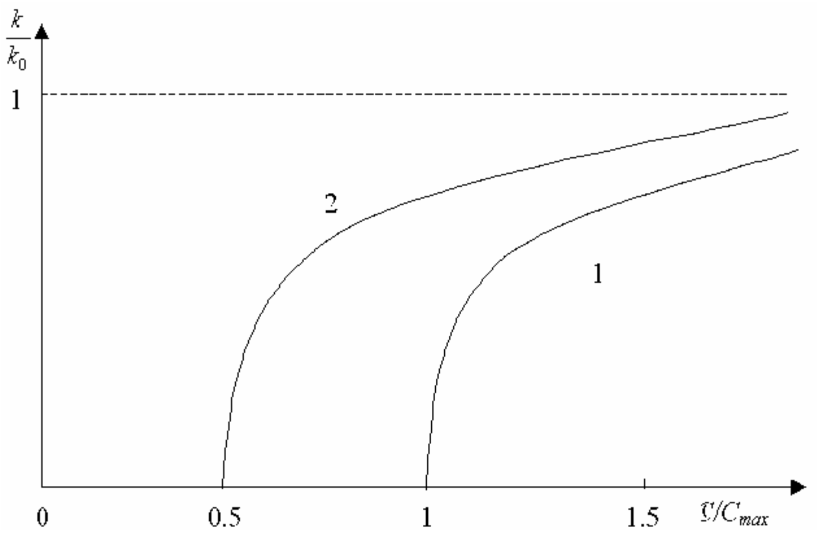


Рис. 20. Снижение относительной проницаемости коллектора, вызываемого электрокинетическим эффектом, от относительной концентрации. Кривая 1 – для плотности поверхностного заряда 0.02 к/м^2. Кривая 2 – для плотности поверхностного заряда 0.05 к/м^2

Истинные значения поверхностного заряда слюды нам не известны и вряд ли могут быть корректно определены экспериментально в реальных условиях заводняемого пласта. Поэтому в расчётах использованы два граничных значения: 0.05 к/м^2 и 0.02 к/м^2, первое из которых примерно соответствует теоретической величине заряда слюдяного слоя, а второе несколько меньше его половины. Очевидно, более реальным является второе значение, поскольку диспергация слюдяных блоков должна происходить прежде всего по межслоевым промежуткам смектито-

вого типа, несущим половинный заряд. Нельзя полностью исключать и частичную компенсацию поверхностного заряда дипольными моментами молекул H_2O и гидратированными катионами.

Для оценки реальности принятой величины σ при тех же задаваемых параметрах был произведён расчёт значения поверхностного потенциала, необходимого для полного прекращения фильтрации. Как указывалось, это наблюдается, когда степень разбавления пластовых вод достигает плотности 1,09 г/см^3. Использовались равенства (3.2.4) и (3.2.5). Расчёты дают значение σ = 0.04 к/м^2, которое попадает в принятый интервал. Совершенно очевидно, что тот же эффект может быть получен и при величина 0.02 к/м^2, если увеличить общую глинистость до 10%, либо удвоить содержание диспергируемой слюды. И то, и другое вполне реальны для продуктивных горизонтов, практически переставших участвовать в эксплуатации.

Ниже приведены математическая модель и результаты численных расчетов по предложенной выше физической модели процесса. Разработаны алгоритм и программа расчета 2D-нестационарной двухфазной фильтрации с учетом возникновения в пласте вторичной гидродинамической неоднородности. В основу алгоритма были положены следующие положения.

1) Диспергация свободных частиц слюды лимитируется равновесной концентрацией c_e, при которой раствор в пластовых условиях будет «насыщенным» (равновесным при

данной минерализации раствора), и дальнейшая диспергация происходить не будет. Физически этот процесс становится эквивалентным растворению. Значение c_e рассчитывается из значения H при известной концентрации раствора по формуле (2.1.8). Скорость диспергации, кроме особо оговоренных ситуаций, будет предполагаться бесконечно большой, так что «насыщение раствора» будет происходить мгновенно. Это предположение введено потому, что неизвестны реальные значения управляющих кинетических констант для процесса диспергации глинистых слюдяных частиц. Надежные данные существуют только по значениям равновесных концентраций образующейся суспензии и по зависимостям этих концентраций от минерализации раствора водной фазы. Это обстоятельство и было учтено при разработке алгоритма.

2) Примесь в пластовых условиях становится активной и создает так называемый анизатропный фактор сопротивления течению за счет обратного электроосмотического потока. При этом величина сопротивления значительна в направлении напластования и практически отсутствует в поперечном направлении.
3) Связанная и предельная водонасыщенности не зависят от концентрации суспензии.

4) Концентрация суспензии не столь велика, чтобы учитывать изменение объема воды при диспергации и высвобождении частиц слюды.
5) Процесс диспергации не приводит к сколько-нибудь заметному изменению абсолютной проницаемости и пористости скелета.

Запишем теперь дифференциальные уравнения, описывающие процесс двухфазной трехкомпонентной фильтрации:

$$L(\vec{V}) = \operatorname{div}\vec{V} = 0,\quad \vec{V} = -\omega\,\mathrm{grad}\ p,\quad L(f\vec{V}) = -m\frac{\partial s}{\partial t}, \qquad (3.2.6)$$

$$L(cf\vec{V}) = -m\frac{\partial sc}{\partial t} + b\,.$$

Здесь $\omega = k[k_w^*/(r\mu_w) + k_o^*/\mu_o]$, k – абсолютная проницаемость, k_w^*, k_o^* – относительные проницаемости воды и нефти соответственно, μ_w, μ_0 – вязкости воды и нефти соответственно, $r = 1 + \bar{\mu}c$ – фактор сопротивления (тензорная величина, при этом $\mu_x, \mu_y \,\square\, \mu_z$), $f = k_w^*[k_w^* + (\mu_w/\mu_o)rk_o^*]^{-1}$ – доля воды в потоке (зависит от водонасыщенности, и за счет фактора сопротивления является тензорной величиной). Для b имеем

$$b = qm\frac{\partial s}{\partial t},\qquad t^0 \le t \le \bar{t},\qquad \frac{\partial s}{\partial t} > 0,$$

$$b = qm(s - s(\bar{t})) + \int_{\bar{t}}^{t} L((c-\bar{c})f\vec{V}d\tau,\ b = qm\frac{\partial s}{\partial t},\ t^0 \le t \le \bar{t},\ \frac{\partial s}{\partial t} > 0,$$

$$b = 0, \qquad \frac{\partial s}{\partial t} \le 0,$$

где t^0, $\bar{t}$, $\bar{t}^0$ определяются из условий на переднем или заднем фронтах концентрации, а именно, t^0 – момент подхода воды к рассматриваемой точке, $\bar{t}$ – момент достижения концентрацией предельного значения c_e в рассматриваемой точке, т. е. момент времени, когда $c(\bar{t}) = c_e$ и $c(\bar{t} - \varepsilon) \le c_e$; $\bar{t}^0$ – момент начала прохождения заднего фронта примеси в данной точке, определяемого из условий $c(\bar{t}^0) \le c_e$, $c(\bar{t} - \varepsilon) = c_e$.

Величина q учитывает долю диспергирующих частиц в составе твердой фазы. Константами, характеризующими процесс в этом алгоритме, являются μ, q, c_e. Полученная нелинейная система интегро-дифференциальных уравнений может быть решена численными методами. Отметим важные моменты численного решения. Прежде всего укажем характерные особенности искомой функции c, которые накладывают отпечаток численного метода вычисления c.

Поле c образуется за счет правой части уравнения диспергации, т. е. и начальное значение концентрации примеси равно нулю, и закачка воды идет без примеси. Отсюда проистекает специфика образования переднего фронта концентрации примеси и, как следствие, использование критерия Куранта для оценки допустимого шага вычисления по времени. Здесь передний

фронт концентрации определяется потоком воды. Более того, через некоторое время или на некотором расстоянии передний фронт может иметь скачок от нуля до предельного значения c_e. Задний фронт может быть двух типов: фронт движется по области, имеющей еще «нерастворимую» примесь, или по области, уже не имеющей «нерастворимой» примеси в порах, занятых водой. Формально на заднем фронте c не обращается в нуль, т. к. концентрация стремится к нулю асимптотически, как s стремится к s^*. Еще одна существенная особенность обусловлена существованием предельного значения концентрации c_e. Это не только усложняет вид функции b, но и алгоритм вычисления концентрации. В то же время анизатропный фактор сопротивления оказывает значительное влияние на процесс фильтрации и распределение водонасыщенности в пласте, но не приводит к заметному усложнению алгоритма решения задачи.

В «нерастворенном» виде компонента может быть двух видов: с одной стороны, там, где нет воды, количество компонента определяется величиной $(1-s)q$. С другой стороны, из-за существования предельной концентрации суспензии свободных частиц слюды в порах, где есть раствор с этой концентрацией, часть компонента не переходит в раствор. Обозначим эту часть через a. Таким образом, общее количество «нерастворенной» (т. е. трансформированной и оставшейся после диспергации в порах с равновесным значением концентрации суспензии слю-

ды) $Q = a + (1 - s)q$. Этот фактор также существенно влияет на алгоритм вычисления c .

Система (3.2.6) аппроксимируется полностью консервативной разностной схемой. При этом уравнение суммарного потока, из которого определяется давление, неявное относительно давления, а значения водонасыщенности и концентрации суспензии берутся с предыдущего слоя. Из балансового уравнения сохранения воды водонасыщенность определяется по явной схеме. В этом уравнении функцию $f(s)$ в полуузлах определяем с учетом направления потока по схеме, основанной на дробно-линейной аппроксимации и учитывающей анизотропию фактора сопротивления.

Из уравнения сохранения количества примеси концентрация суспензии определяется по явной схеме. При этом в потоковых членах в полуузлах концентрация определяется с учетом направления потоков по схеме «уголок». Если принять обозначение $L(cfV)$ для потока примеси через границу элементарной ячейки, то алгоритм вычисления концентрации для произвольной ячейки примет вид

$$r1 = s^t c^t + \frac{\tau}{m} L(cfV), \quad r2 = r1 + a + (s^{t+\tau} - s^t)q, \quad r = \frac{r2}{s^{t+\tau}}.$$

Если $r \le c_e$, то $c^{t+\tau} = r, a^{t+\tau} = 0$. Если $r < c_e$, то $c^{t+\tau} = c_e$, $a^{t+\tau} = r2 - c_e s^{t+\tau}$. Здесь s^t, $s^{t+\tau}$, c^t, $c^{t+\tau}$ суть значения водонасыщенности и концентрации примеси в суспензии в мо-

менты времени t и $t+\tau$ соответственно, τ – шаг по времени. Очевидно, что здесь одновременно с концентрацией определяется количество сорбированной компоненты второго рода a. Это необходимо для контроля вычислений по балансовым соотношениям.

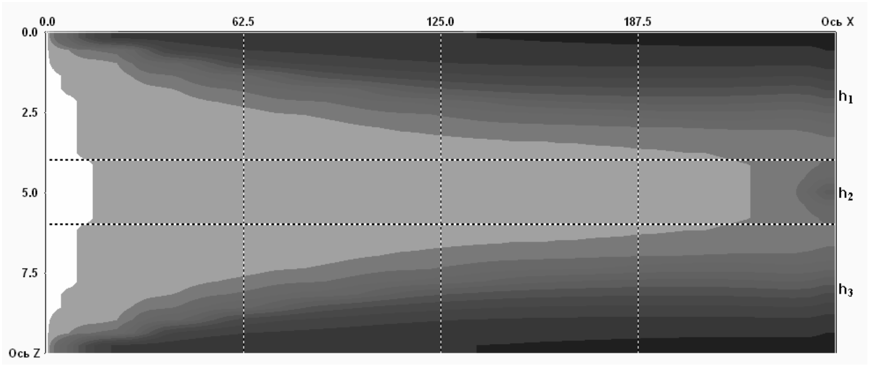


Рис. 21. Прорыв воды по зоне вторичной гидродинамической неоднородности, возникшей в результате диспергации и последующего переноса частиц слюды по пласту. Более темный цвет отвечает более высокой нефтенасыщенности. Скважина перфорирована в центральной части.

На рис. 21 приведена картина, сложившаяся в результате реализации построенной модели. Хорошо виден прорыв воды по центральной (промытой) зоне пласта, причем его возникновение имеет техногенный характер, т. е. первоначально пласт был однородным.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что причины снижения фильтрующей способности заглинизированных нефтяных пластов-коллекторов имеют минералогическую, а не гидродинамическую природу. Показано, что набухание глинистого цемента в наших условиях не играет существенной роли в снижении проницаемости при смене гидрохимического режима пласта в ходе разработки. Определяющими оказались процессы преобразования структуры глинистых минералов. Они ведут к диспергации агрегатов и сегрегации смектитовых и слюдяных компонент, которые увлекаются потоком флюида. В отличие от монтмориллонита, который быстро коагулирует в наиболее мелких порах коллектора вблизи нагнетательных скважин, ухудшая их приёмистость, частицы вторичных слюд могут перемещаться в пласте на значительные расстояния. Механически фиксируясь на неоднородностях поровых каналов, они способны создавать за счёт не успевающего компенсироваться высокого заряда поверхности обратный электроосмотический поток, тормозящий фильтрацию вплоть до полного её прекращения. Расчеты, выполненные на основе разработанной математической модели, привели к картине процесса, наблюдаемой в промысловых условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая изложение материала, прежде всего отметим, что выбор задач, которые были рассмотрены в книге, не случаен. Он с точки зрения автора должен подчеркнуть главную цель работы – развитие с единых позиций методов физико-химической механики природных пористых сред (см. Введение).

При решении подобных задач исследователь с необходимостью вынужден привлекать теоретические концепции и методы из теории тепломассопереноса, химической термодинамики, химической кинетики, теории поверхностных явлений. Объединение этих теорий и методов с конкретной целью – решения задач физико-химической механики пористых сред – порождает целый ряд вопросов общего характера. Их исследование и составляет главную цель работы. Именно поэтому в книге меньше, чем обычно принято, уделено внимания решению и последующему детальному математическому анализу конкретных краевых задач. Главное внимание уделено построению физически корректных моделей массообмена и макрокинетики химических реакций в природных пористых средах, а также обоснованных с позиций механики насыщенных пористых сред и теории поверхностных сил математических моделей физико-механических свойств и процессов переноса в глинистых породах.

В результате на основе объединения основных теоретических положений и методов физико-химической гидродинамики

растворов электролитов, химической кинетики, химической термодинамики и теории массопереноса в пористых средах удалось построить математические модели массообмена и макрокинетики химических реакций при фильтрации растворов, исследовать на конкретных примерах возможности этих моделей (растворение карбонатов и метасоматические процессы), а также изучить влияние кинетики химических реакций на параметры подземного массопереноса. Далее, на основе объединения методов механики насыщенных пористых сред и теории поверхностных сил удалось разработать математическую модель физико-механических свойств и процессов переноса в глинах и глинистых горных породах и на ее основе с единых позиций описать реологию глин, диффузию в глинах, фильтрационные и буферно-емкостные свойства глинистых пород.

В заключительной части книги на базе методов теории электрокинетических явлений в пористых средах, механики разрушения и теории двухфазной фильтрации описаны физические и математические модели явлений, связанных с протеканием процессов трансформации глинистых минералов в заглинизированных нефтяных пластах-коллекторах и перекрывающих их глинистых толщах.

Таковы основные результаты, изложенные здесь. Следует сказать несколько слов о перспективах их дальнейшего развития. Большой интерес вызывает исследование на базе предложенной математической модели массообмена и макрокинетики химиче-

ских реакций в пористых средах детальных сценариев процессов рудообразования, в частности, гидротермального рудообразования, в связи с решением задач геологии месторождений полезных ископаемых. Огромные перспективы, по мнению автора, открываются в решении конкретных задач, связанных с необходимостью учета свойств и процессов, протекающих в глинистых породах. Это и задачи об усадках дневной поверхности при откачках на водозаборах за счет усадки водонасыщенных глинистых толщ, и задачи о массопереносе и свойствах защитных глинистых дамб, задачи о прогнозе возникновения проницаемых «окон» в глинистых водоупорах при подземном захоронении загрязнений и задачи технологии глин в строительстве и других областях индустрии. Большой интерес для нефтяной промышленности вызывает дальнейшее исследование процессов, вызванных трансформацией глинистых минералов за счет техногенного изменения гидрохимии нефтяного пласта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В. М., Сметанин Б. И., Соболь Б. В. Тонкие концентраторы напряжений в упругих телах. – М.: Физматлит, 1993. – 224 с.
2. Бакланов И. В. Деформирование и разрушение природных массивов. – М.: Недра, 1988. – 271 с.
3. Баренблатт Г. И., Ентов В. М., Рыжик В. М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. – М.: Недра, 1984. – 211с.
4. Ван Кампен Н. Г. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 376 с.
5. Веригин Н. Н., Шержуков Б. С. Диффузия и массообмен при фильтрации жидкостей в пористых средах // В кн.: Развитие исследований по теории фильтрации в СССР. – М.: Наука, 1966. – С. 237 – 313.
6. Гарелс Р. М., Крайст У. Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 367 с.
7. Голубев В. С. Динамика геохимических процессов. – М.: Недра, 1981. – 208 с.
8. Гольдберг В. М., Скворцов Н. П. Проницаемость и фильтрация в глинах. – М.: Недра, 1986. – 160 с.
9. Гуггенгейм Э. А. Современная термодинамика. – М., Л.: Госхимиздат, 1941. – 188 с.
10. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 398 с.

11. Дривер Д. Геохимия природных вод. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
12. Желтов Ю. П. Деформации горных пород. – М.: Недра, 1986. – 198 с.
13. Злочевская Р. И., Королев В. А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. – М.: Изд-во МГУ, 1988. –177 с.
14. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 488 с.
15. Керштейн И. М., Клюшников В. Д., Ломакин Е. В., Шестериков С. А. Основы экспериментальной механики разрушения. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 140 с.
16. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
17. Костерин А. В. Основные уравнения и вариационные методы расчета изотермической фильтрации. Дис. … докт. физ.-мат. наук. – Казань, 1988. – 159 с.
18. Костерин А. В. Модели и задачи механики насыщенных пористых сред // В кн.: На рубеже веков. НИИ математики и механики Казанского университета. 1998 – 2002. – Казань: Изд-во Казан. матем. об-ва, 2003. – С. 310 – 319.
19. Кринари Г. А., Мухаметшин Р. З., Салихов И. М., Салихов М. М., Храмченков М. Г. Анализ причин ликвидации нагнетательных скважин в НГДУ «Джалильнефть» // В сб.: Опыт разведки и разработки Ромашкинского и других крупных месторождений Волго-Камского региона. – Казань: Изд-во «Новое Знание», 1998. – С. 192 – 197.

20. Кринари Г. А., Храмченков М. Г., Мухаметшин Р. З. Причины разрушения стенок скважин в кыновских глинах // Изв. РАН. Геоэкология. – 2001. – № 4. – С. 357 – 364.
21. Кульчицкий Л. И., Усьяров О. Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1981. – 178 с.
22. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. – Т. 6. Гидродинамика. – М.: Наука, 1988. – 736 с.
23. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 538 с.
24. Левич В. Г., Маркин В. С., Чизмаждев Ю. А. О гидродинамическом перемешивании в модели пористой среды с застойными зонами // ДАН СССР. – 1968. – Т. 166. – № 6. – С. 1401–1404.
25. Ляховский В. А., Мясников В. П. О поведении упругой среды с микронарушениями // Изв. РАН. Физика Земли. – 1984. – № 10. – С. 71 – 75.
26. Магара К. Уплотнение пород и миграция флюидов. – М.: Недра, 1982. – 283 с.
27. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – ТТ. 1, 2. – 1148 с.
28. Механика горных пород применительно к проблемам разведки и добычи нефти. Под ред. В. Мори и Д. Фурменбро. – М.: Мир, 1994. – 416 с.

29. Мироненко В. А., Мольский Е. В., Румынин В. Г. Изучение загрязненных подземных вод в горнодобывающих районах. – Л.: Недра, 1988. – 279 с.
30. Николаевский В. Н. Конвективная диффузия в пористых средах // ПММ. – 1959. – Т. 23. – № 6. – С. 1042–1050.
31. Николаевский В. Н., Басниев К. С., Горбунов А. Т., Зотов Г. А. Механика насыщенных пористых сред. – М.: Недра, 1970. – 339 с.
32. Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
33. Панфилов М. Б., Панфилова И. В. Осредненные модели фильтрационных процессов с неоднородной внутренней структурой. – М.: Наука, 1996. – 383 с.
34. Пудовкин М. А., Чугунов В. А., Саламатин А. Н. Задачи теплообмена в приложении к теории бурения скважин. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1977. – 183 с.
35. Рейнер М. Реология. – М.: Наука, 1965. – 223 с.
36. Решение задач охраны подземных вод на численных моделях/ Г. Н. Гензель, Н. Ф. Карачевцев, П. К. Коносавский и др.; Под ред. В. А. Мироненко. – М.: Недра, 1992. – 240 с.
37. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с.
38. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
39. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 251 с.

40. Хавкин А. Я. Гидродинамические основы разработки залежей нефти с низкопроницаемыми коллекторами. Дис. … докт. техн. наук. – Москва, 1996. – 451 с.
41. Хантуш М. С. Новое в теории перетекания // В кн.: Вопросы гидрогеологических расчетов. – М.: Мир, 1964. – С. 43–60.
42. Храмченков М. Г., Эйриш М. В. Комплексное изучение структурнокристаллохимических особенностей и водоудерживающей способности монтмориллонитовых глин термодинамическая модель их набухания // В сб.: Структура и динамика молекулярных систем. – Йошкар-Ола, 1996. – Вып. 4. – С. 119–123.
43. Храмченков М. Г., Эйриш М. В., Корнильцев Ю. А. Изучение структурных изменений и термодинамическая модель фильтрационных свойств глинистых пород // Изв. РАН. Геоэкология. – 1996. – № 5. – С. 65–73.
44. Храмченков М. Г., Алимов М. М. Моделирование химического состава подземных вод при растворении карбонатов // Изв. РАН. Геоэкология. – 1997. – № 1. – С. 96–112.
45. Храмченков М. Г. Моделирование макрокинетики гетерогенных химических реакций при фильтрации растворов // Изв. РАН. Геохимия. – 1998. – № 12. – С. 1304–1309.
46. Храмченков М. Г. Математическое моделирование проницаемости монтмориллонитовых глин // В сб.: Структура и динамика молекулярных систем. Йошкар-Ола – Казань – Москва, 1998. – Т. 2. – С. 13–17.

47. Храмченков М. Г. Математическое моделирование фильтрационных и емкостных свойств глинистых пород // Изв. РАН. Геоэкология. – 2000. – № 4. – С. 401–405.
48. Храмченков М. Г., Якимов Н. Д. Влияние процессов в глинах на гидрогеомеханику околоскважинных зон // В сб.: Современные проблемы гидрогеологии и гидрогеомеханики, С.-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2002. – С. 314–321.
49. Цытович Н. А. Механика грунтов.– М.: Высшая Школа, 1983. – 288 с.
50. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). – М.: Наука, 1971. – 364 с.
51. Чураев Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
52. Чураев Н. В., Дерягин Б. В. Влияние электрокинетических явлений и реологических свойств граничных фаз на течение жидкостей в тонких порах и пленках // В сб. «Исследования в области поверхностных сил». – М.: Наука, 1967. – С. 295–303.
53. Эйриш М. В. О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните // Коллоидный журнал. – 1964. – Т. 26. – № 5. – С. 633–639.
54. Bear J. Dynamics of fluids in porous media. – New York: Elsevier, 1972. – 764 p.
55. Bear J., Verruijt A. Modelling ground water flow and pollution. – D. Reidel Publ. Comp., 1987. – 414 p.

56. Berner R. A., Morse J. W. Dissolution of calcium carbonate in sea water, IV. Theory of calcite dissolution // Amer. J. Sci. – 1974. – V. 247. – No 2. – P. 108–184.
57. Dreybrodt W. Processes in karst systems. Physics, chemistry and geology. – Berlin: Springer Verlag, 1988. – 228 p.
58. Einstein A. Uber die von der molekularkinetischen theorie der warme geforderte bewegung von in ruhenden flussigkeiten suspendierten teilchen // Ann. Phys. – 1905. – V. 17. – P. 549–560.
59. Friedly J. C., Rubin J., Solute transport with multiple equilibrium – controlled or kinetically – controlled chemical reactions // Water Resour. Res. – 1992. – V. 28. – No 6. – P. 1935–1953.
60. Greenkorn R. A. Phlow phenomena in porous media. – New York – Basel: Marcell Dekker, Inc., 1983. – 540 p.
61. Krinari G. A., Khramchenkov M. G., Muslimov R. Kh. Artificial reverse mica transformation and its role in oil production // Georesources. – 2000. – V. 2. – P. 30–37.
62. Nielsen A. E. Kinetics of Presipitation. – New York: Macmillan, 1964. – 151 p.
63. Norrish K. Swelling of montmorillonite // Disc. Faraday Soc. – 1954. – V. 18. – P. 120–134.
64. Norrish K., Raussel-Colom I. A. Low-augle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite // An. Tenth Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals. – 1957. – P. 123–149.

65. Olander D. R. Simulation mass transfer and equilibrium chemical reaction // Amer. Inst. Chem. Eng. J. – 1960. – No 6. – P. 223–239.
66. Schlogl R., Helfferich F., Comment on the significance of diffusion potentials in ion exchange kinetics // J. of Chemical Physics. – 1957. – V. 26. – No 1. – P. 5–7.

Максим Георгиевич Храмченков

ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕД

Научная монография

ISBN 5-900975-45-2

Издательство Казанского математического общества.
420008, Казань, Университетская, 17.
Отпечатано на ризографе с готовых оригинал-макетов
на участке оперативной полиграфии
Заказ 03/5. Подписано к печати 16.07.2003. 178 с. Тираж 200 экз.